



Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (beta-PDTU) et de matériaux composites beta-PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique

Nicolas Clavier

► **To cite this version:**

Nicolas Clavier. Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (beta-PDTU) et de matériaux composites beta-PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00008637

HAL Id: tel-00008637

<https://theses.hal.science/tel-00008637>

Submitted on 2 Mar 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° D'ORDRE : 7686

**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

PAR

Nicolas CLAVIER

Elaboration de Phosphate - Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés – Etudes du frittage et de la durabilité chimique.

Soutenue le 19 Novembre 2004 devant la Commission d'examen

**M. Francis ABRAHAM (rapporteur)
M. Didier BERNACHE - ASSOLLANT
M. Nicolas DACHEUX
M. Jean - Marc MONTEL
M. Eric SIMONI
M. Pierre TOULHOAT (rapporteur)**

19 Novembre 2004

IPNO-T-04-15

Thèse présentée par
Nicolas CLAVIER

Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université Paris-Sud-11

Sujet : **ELABORATION DE PHOSPHATE - DIPHOSPHATE DE
THORIUM ET D'URANIUM (β -PDTU) ET DE MATERIAUX
COMPOSITES β -PDTU/MONAZITE A PARTIR DE
PRECURSEURS CRISTALLISES. ETUDES DU FRITTAGE
ET DE LA DURABILITE CHIMIQUE.**

A mes Parents,
A Audrey

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement M. Eric SIMONI pour m'avoir accepté au sein de la formation doctorale « Chimie, Radioactivité, Radiochimie », me permettant ainsi de trouver ma voie. Ses conseils, et son humour, auront été précieux tout au long de ce travail. J'exprime également ma sincère reconnaissance à Mme Solange HUBERT qui m'a accueilli dans son laboratoire durant ces trois années.

Il m'est difficile de retranscrire ici en quelques formules de circonstance la profonde gratitude que j'éprouve à l'égard de M. Nicolas DACHEUX pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir accompagné lors de mon Monitorat d'Enseignement Supérieur. Qu'il soit remercié pour s'être acquitté de cette tâche sans jamais se départir de sa gentillesse et, ce qui n'a pas toujours dû être facile, de sa patience. Il aura su me faire partager avec passion et enthousiasme ses immenses compétences scientifiques qui resteront pour moi un modèle.

Je souhaiterais associer à ces remerciements Monsieur le Professeur Michel GENET qui a dirigé ce travail à son commencement, et par là même lui manifester mon plus profond respect. Sa culture encyclopédique et ses remarques ont toujours été d'une aide précieuse.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs les Professeurs Francis ABRAHAM et Pierre TOULHOAT pour avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs. Je suis également reconnaissant envers Messieurs les Professeurs Didier BERNACHE-ASSOLLANT et Jean-Marc MONTEL pour avoir participé à ce jury mais aussi pour m'avoir apporté leur sens critique lors des discussions qui ont eu lieu durant ce travail.

Il serait injuste de ne pas accorder ma plus grande et sincère reconnaissance à l'ensemble des personnes ayant collaboré activement à ce travail. Je pense en premier lieu aux équipes du LCSM et du CREG'U de l'Université de Nancy I, notamment Mme Thérèse LHOMME ainsi que MM. Renaud PODOR, Johann RAVAU, Alain KOLHER, Jean-Paul EMERAUX et Lionel ARANDA, sans qui ce manuscrit serait beaucoup plus concis. Plus que tout, l'accueil réservé à chaque visite en Lorraine restera un excellent souvenir. Je tiens également à remercier chaleureusement M. Jérôme RITT de l'IRSN de Fontenay-aux-Roses pour sa disponibilité et sa bonne humeur lors des séances d'ICP-MS ainsi que M. Philippe Le COUSTUMER pour les expériences de MET et les bons moments passés autour. Les discussions et réflexions menées avec MM. Joël EMERY, Michel QUARTON, Vladimir BRANDEL, Gilles WALLEZ et Ruben GARCIA auront été incroyablement enrichissantes, d'un point de vue personnel et scientifique, qu'ils en soient donc remerciés ici. Enfin, je tiens à remercier les différents acteurs du GdR NOMADE, particulièrement Mme Fabienne AUDUBERT et M. Christophe GUY, ainsi que M. Stéphane GRANDJEAN pour les conseils et les idées qu'ils ont pu m'apporter lors de nos rencontres.

Toute ma sympathie et ma considération vont bien sûr aux membres du Groupe de Radiochimie de l'IPN d'Orsay qui m'ont tour à tour épaulé, aidé, conseillé, au cours de ces années avec toujours beaucoup de gentillesse. Je les citerai donc de la manière la plus exhaustive possible pour leur dire un grand merci : Mmes Céline CANNES, Blandine FOUREST, Claire Le NAOUR, Jocelyne RUE, Nicole TOURNE et Melle Aurélie HABERT ainsi que MM. Romuald DROT, Jean-Claude KRUPA, Gérard LAGARDE, Ahmet OZGUMUS, Jérôme ROQUES et Didier TRUBERT.

Je n'oublie pas de saluer avec beaucoup d'amitié les thésards du laboratoire (passés ou présents) que sont Mlles Guadalupe ALMAZAN - TORRES, Genoveva GARCIA, Christel JAUSSAUD, Armelle KOWAL et Claire LOMENECH ainsi que MM. Nicolas FINCK, Hadrien PERRON, Jérôme ROUSSELLE et Johann VANDENBORRE. Bien évidemment, j'adresse en particulier un énorme merci à la « fine équipe » constituée par Claire TAMAIN, Guillaume HEISBOURG et Olivier TERRA : je leur dois les meilleurs moments de cette thèse et j'espère que notre amitié perdurera. Enfin, je tiens à remercier profondément les stagiaires qui ont pris part à ce travail et qui, je le pense, m'ont appris autant que ce que j'ai pu leur apprendre : Mlles Hélène CARVALLO et Hanan NIFA, et MM Pierrick MARTINEZ et Erwan Du FOU De KERDANIEL. Bonne chance à eux dans ce qu'ils entreprennent.

Toutes ces années auraient paru beaucoup plus longues sans la présence et le soutien de mes amis, qu'ils soient de Montpellier ou d'ailleurs. La place venant à manquer, je ne les citerai pas tous, mais ils se reconnaîtront : merci donc pour les bons moments passés et à venir. Je tiens tout de même à immortaliser dans ces lignes le plaisir que j'ai eu à cohabiter avec Nicolas pendant les trois années de cette thèse.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents et à ma sœur, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et m'ont permis d'arriver jusque ici. C'est à eux que je dois la réussite de ces années d'études. Enfin, toutes mes pensées vont à Audrey : c'est toi qui me donne le courage d'avancer un peu plus tous les jours.

Encore un grand merci à tous et à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés, et bon courage à vous qui allez lire ce qui suit...

SOMMAIRE

Introduction	1
I. Etat de l'art	9
I.1. Le Phosphate-Diphosphate de Thorium (PDT) : $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	9
I.2. Monazite $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ et structures dérivées	16
II. Synthèse du PHPTH et des solutions solides associées	27
II.1. Rappel du procédé d'évaporation directe	27
II.2. Synthèse du Phosphate HydrogéoPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH) par précipitation	27
II.3. Synthèse des solutions solides de PHPTUH	32
II.4. Synthèse des composés isotypes du PHPTH	33
III. Caractérisation du PHPTH et des solutions solides associées	37
III.1. Phosphate-Hydrogénophosphate de Thorium Hydraté (PHPTH)	37
III.1.1. Diffraction des rayons X par la poudre	37
III.1.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique	39
III.1.3. Spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge	40
III.1.4. Caractérisation du PHPTH par RMN (^1H et ^{31}P)	42
III.1.5. Observations par microscopie électronique à balayage	43
III.2. Comportement du PHPTH en fonction de la température de traitement thermique	47
III.2.1. Résultats d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	47
III.2.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique	48
III.2.3. Diffraction des rayons X par la poudre	49
III.2.4. Etude des spectres Raman et d'absorption infrarouge en fonction de la température	52
III.2.5. Résultats de RMN (^1H et ^{31}P)	55
III.2.6. Observations par microscopie électronique à balayage	57
III.3. Synthèse de composés isotypes du PHPTH contenant d'autres cations tétravalents	60
III.3.1. Comportement des actinides tétravalents	60
III.3.2. Comportement des autres cations tétravalents	63

III.4. Incorporation de l'uranium (IV) dans la structure du PHPTH	65
III.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X par la poudre	65
III.4.2. Analyses chimiques	68
III.4.3. Caractérisation des solutions solides de PHPTUH par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge	70
III.4.4. Caractérisation des solutions solides de PHPTUH par MEB et par MET	71
III.5. Comportement des solutions solides de PHPTUH lors du traitement thermique	74
III.5.1. Variation des diagrammes de diffraction des rayons X	74
III.5.2. Résultats d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	76
III.5.3. Caractérisation des solutions solides de PHPTUH par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge	77
III.5.4. Résultats de microanalyses par sonde électronique	78
III.6. Solutions solides associées au PHPTH contenant d'autres actinides tétravalents	80
 IV. Elaboration d'échantillons frittés de β-PDTU à partir des solutions solides de PHPTUH	 85
IV.1. Introduction	85
IV.1.1. Généralités concernant le frittage	85
IV.1.2. Modes de transport de la matière	86
IV.1.3. Approche cinétique	88
IV.2. Frittage du β-PDT : application aux solutions solides de β-PDTU	89
IV.2.1. Rappels des résultats obtenus pour le β - PDT	89
IV.2.2. Application aux solutions solides de β - PDTU	90
IV.3. Etude dilatométrique	93
IV.4. Détermination des densités des échantillons frittés	97
IV.5. Influence de la voie de synthèse sur l'homogénéité des échantillons frittés de β-PDTU	101
IV.6. Observations des échantillons frittés par microscopie électronique à balayage	103
IV.7. Expériences complémentaires de frittage des solutions solides de β-PDTU	105
IV.7.1. Frittage sous charge	105
IV.7.2. Frittage en bogue	107

V. Préparation d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite **111**

V.1. Etudes préliminaires concernant la synthèse et le frittage de phosphates d'ions terres rares **112**

V.1.1. Synthèse de phosphates d'ions terres rares 112

V.1.1.1. Relation entre la nature des phases précipitées et le rayon ionique 113

V.1.1.2. Influence de la température sur la nature des phases précipitées 117

V.1.2. Etude du frittage des échantillons de phosphates d'ions terres rares 118

V.1.2.1. Comportement des échantillons en fonction de la température de traitement thermique 118

V.1.2.2. Etude dilatométrique 119

V.2. Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite **121**

V.2.1. Préparation des précurseurs à basse température 121

V.2.2. Caractérisation des précurseurs préparés par "voie humide" 122

V.2.2.1. Observations des précurseurs préparés par "voie humide" par MEB 122

V.2.2.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique 123

V.2.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X par la poudre 124

V.2.3. Comportement des échantillons précurseurs en fonction de la température de traitement thermique 124

V.2.3.1. Diffraction des rayons X par la poudre 124

V.2.3.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique 126

V.3. Elaboration d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de Monazite **128**

V.3.1. Etude dilatométrique 128

V.3.2. Caractérisation des échantillons frittés de matériaux composites par MASE 129

V.3.3. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X 132

V.3.4. Détermination de la densité des échantillons frittés 133

V.3.5. Observations par Microscopie Electronique à Balayage 135

VI. Etudes concernant la durabilité chimique des matériaux céramiques	141
VI.1. Introduction	141
VI.1.1. Etude bibliographique	141
<i>VI.1.1.1. Application de la théorie de l'état de transition aux réactions de surface</i>	142
<i>VI.1.1.2. Application de la théorie de l'état de transition à la chimie de coordination</i>	143
<i>VI.1.1.3. Combinaison de l'état de transition et de la chimie de coordination</i>	144
<i>VI.1.1.4. Approche expérimentale</i>	145
VI.1.2. Généralités concernant la dissolution de matériaux peu solubles	145
VI.1.3. Paramètres influençant la dissolution d'un matériau	148
<i>VI.1.3.1. Influence de la surface de contact entre le solide et la solution</i>	148
<i>VI.1.3.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution</i>	148
<i>VI.1.3.3. Influence du pH sur la vitesse de dissolution</i>	149
VI.2. Dissolution des échantillons frittés de β-PDTU : aspect cinétique	150
VI.2.1. Influence de la morphologie	150
VI.2.2. Congruence de la dissolution	151
VI.2.3. Influence du mode de dissolution	156
VI.2.4. Influence de la nature du lixiviat sur la dissolution	159
<i>VI.2.4.1. Influence des ions complexants</i>	159
<i>VI.2.4.2. Influence de la concentration en protons</i>	160
<i>VI.2.4.3. Influence de la température</i>	162
VI.2.5. Expériences complémentaires réalisées dans des milieux proches des milieux naturels	164
VI.3. Dissolution des échantillons frittés de β-PDTU : aspect thermodynamique	166
VI.3.1. Etude des différents stades de la dissolution du matériau	166
VI.3.2. Calcul du produit de solubilité	175
VI.4. Application aux matériaux composites à base de β-PDTU et de monazite	178
VI.4.1. Aspect cinétique	178
VI.4.2. Aspect thermodynamique	180
Conclusion générale	187

Annexes	195
A1. Techniques expérimentales	195
A1.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons	195
A1.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons	196
A1.3. Techniques associées au frittage	199
A1.4. Techniques relevant de la dissolution des échantillons	200
A2. Indexation des raies de diffraction du PHPTH et du β-PDT	201
A2.1. PHPTH	201
A2.2. β -PDT	202
A3. Diagrammes de diffraction des rayons X de PHPMH (M=U,Ce) en fonction de la température de traitement thermique	203
A3.1. PHPUH	203
A3.2. PHPCeH	204
A4. Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LnPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) en fonction de la température de traitement thermique	203
A4.1. $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	203
A4.2. $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	204
A5. Observations par MET des échantillons de matériaux composites à base de β-PDTU et de monazite	207
A6. Concentrations en actinides et en lanthanides mesurées lors des tests de lixiviation	209
A7. Calcul des coefficients d'activité des ions en solution : modèles de correction de force ionique	213
A7.1. Théorie de Debye-Hückel	213
A7.2. Modèle de Davies	214
A7.3. Théorie des interactions spécifiques (TIS)	214
A7.4. Modèle de Pitzer	215
A8. Données nécessaires à la détermination de la spéciation du thorium et des espèces phosphatées	216

Index des figures

Figure 1.	Projection de la structure du PDT selon l'axe b ; Polyèdre de coordination du thorium dans le PDT	9
Figure 2.	Représentation des différentes voies de synthèse du PDT	13
Figure 3.	Photographies de minéraux $\text{LnPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane) et LnPO_4 (monazite) majoritairement à base de cérium	17
Figure 4.	Structure de la monazite ; Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure monazite	18
Figure 5.	Variation de la largeur moyenne des raies à mi-hauteur avec la température pour plusieurs durées de traitement	31
Figure 6.	Diagramme de diffraction des rayons X du PHPTH	31
Figure 7.	Diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre des solides PHPMH (M = Ce,U) isotopes du PHPTH	33
Figure 8.	Indexation des principales raies de diffraction du PHPTH	37
Figure 9.	Représentations de la structure du PHPTH perpendiculairement à l'axe b et du plan contenant l'eau et les groupements hydrogénophosphate	38
Figure 10.	Polyèdres de coordination des atomes de thorium Th1 et Th2	39
Figure 11.	Spectres Raman et d'absorption infrarouge du PHPTH	41
Figure 12.	Spectres RMN du proton ^1H et du phosphore ^{31}P enregistrés pour le PHPTH	42
Figure 13.	Déconvolution du spectre RMN ^{31}P du PHPTH et déplacements chimiques correspondants	43
Figure 14.	Observations par MEB d'échantillons de PHPTH préparés par précipitation sur banc de sable	44
Figure 15.	Schéma représentant les diverses voies de préparation du PHPTH	46
Figure 16.	Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle enregistrées pour le PHPTH	48
Figure 17.	Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés <i>in situ</i> lors du traitement du PHPTH à différentes températures	50
Figure 18.	Variations relatives des paramètres de maille du PHPTH en fonction de la température	51
Figure 19.	Etude des spectres HT-Raman en fonction de la température de traitement thermique du PHPTH	53
Figure 20.	Variation des spectres Raman et d'absorption infrarouge <i>ex situ</i> du PHPTH en fonction de la température de calcination	54

Figure 21.	Etude des spectres RMN ^1H et RMN ^{31}P du PHPTH en fonction de la température de calcination.	55
Figure 22.	Déconvolution du spectre du ^{31}P du α -PDT et déplacements chimiques correspondants	56
Figure 23.	Observations par MEB d'un échantillon de PHPTH traité durant 10 heures à 300°C, à 800°C et à 1250°C	58
Figure 24.	Analyse thermogravimétrique enregistrée sous argon pour le PHPUH	61
Figure 25.	Analyse thermogravimétrique enregistrée pour le PHPCeH	63
Figure 26.	Diagrammes DRX des solutions solides $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O	66
Figure 27.	Variation des paramètres et du volume de maille de $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O en fonction du taux de substitution x	67
Figure 28.	Représentation des résultats de MASE relatifs aux solutions solides de PHPTUH dans le diagramme ternaire $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	68
Figure 29.	Spectres Raman et d'absorption infrarouge d'une solution solide de PHPTUH	70
Figure 30.	Observations par MEB de $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O pulvérulent pour $x = 0,4$ et $x = 3,2$ et dans le cas d'une section polie pour $x = 3,2$	72
Figure 31.	Observations par MET du PHPTUH	73
Figure 32.	Variation des diagrammes de diffraction des rayons X de solutions solides de PHPTUH enregistrés <i>in situ</i> en fonction de la température pour $x = 0,4$ et pour $x = 3,6$	75
Figure 33.	Analyse thermogravimétrique de $\text{Th}_{1,2}\text{U}_{0,8}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O entre 50 et 1200°C et, entre 800 et 1100°C, analyse thermique différentielle	76
Figure 34.	Variation des spectres d'émission Raman et d'absorption infrarouge d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) en fonction de la température de calcination	78
Figure 35.	Répartition statistique du rapport molaire $\text{U}/(\text{U}+\text{Th})$ et représentation dans le diagramme ternaire $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$: synthèses par évaporation directe et par précipitation	79
Figure 36.	Principaux modes de transport de la matière lors du frittage entre deux grains	87
Figure 37.	Variation de la surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique d'échantillons pulvérulents de β -PDTU préparés par précipitation et par "évaporation directe" ; résultats précédemment obtenus pour le β -PDT préparé par "évaporation directe"	91
Figure 38.	Variations de l'épaisseur d'échantillons frittés de β -PDTU préparés par précipitation initiale de PHPTUH et par "évaporation directe" : rétreint linéaire relatif et dérivée $1/L_0.dL/d\theta$ ou $1/L_0.dL/dt$	94

Figure 39.	Variation du rétreint relatif d'échantillons frittés de β -PDTU préparés par précipitation initiale de PHPTUH en fonction de la pression de pastillage initiale : rétreints volumique et linéaires ; résultats précédemment obtenus pour le β -PDT préparé par "évaporation directe"	96
Figure 40.	Evolution des densités relatives géométrique et effective d'échantillons frittés de β -Th _{2,4} U _{1,6} P ₆ O ₂₃ préparés à partir de solutions solides de PHPTUH	99
Figure 41.	Analyse statistique effectuée par MASE du rapport molaire U/(U+Th) pour des échantillons frittés de β -Th ₃ UP ₆ O ₂₃ préparés par "évaporation directe" ou par précipitation initiale du PHPTUH et représentation de la composition des échantillons dans le diagramme ternaire ThO ₂ - UO ₂ - P ₂ O ₅	102
Figure 42.	Observations par MEB d'échantillons frittés de β -PDTU	104
Figure 43.	Observations par MEB d'un échantillon fritté de β -PDT préparé par pressage uniaxial à chaud	106
Figure 44.	Observations par MEB d'échantillons frittés de β -PDTU préparés à 1250°C : frittage en bogue et frittage "classique"	107
Figure 45.	Diagrammes de diffraction des rayons X de LaPO ₄ (monazite), de SmPO ₄ (rhabdophane) et de HoPO ₄ (xénotime)	115
Figure 46.	Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides La _{1-x} Gd _x PO ₄ , <i>n</i> H ₂ O	116
Figure 47.	Répartition des structures précipitées pour LnPO ₄ , <i>n</i> H ₂ O en fonction de la température de synthèse et du rayon ionique moyen du cation trivalent	117
Figure 48.	Variation du rétreint linéaire relatif d'échantillons de GdPO ₄ , 0,5 H ₂ O et de La _{0,5} Gd _{0,5} PO ₄ , 0,5 H ₂ O en fonction de la température	119
Figure 49.	Observation par MEB d'un mélange constitué de PHPTUH et de GdPO ₄ , 0,5 H ₂ O préparé par "voie humide"	122
Figure 50.	Diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre d'un échantillon précurseur à base de rhabdophane et de PHPTUH	124
Figure 51.	Variation du diagramme de diffraction des rayons X d'un matériau composite 50/50 à base de PHPTUH et de GdPO ₄ , 0,5 H ₂ O en fonction de la température de traitement thermique	125
Figure 52.	Diagrammes de diffraction des rayons X d'un matériau composite 50/50 à base de monazite GdPO ₄ et de β -PDTU	126
Figure 53.	Variations de l'épaisseur d'échantillons frittés de matériaux composite 80/20 à base de β -PDTU et de monazite GdPO ₄ préparés par "voie humide" et par "voie sèche" : rétreint linéaire relatif et dérivée $1/L_0 \cdot dL/d\theta$ ou $1/L_0 \cdot dL/dt$	128
Figure 54.	Cartographies en mode X-EDS d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite La _{0,4} Ce _{0,4} Gd _{0,2} PO ₄	131

Figure 55.	Diagrammes de diffraction d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$	132
Figure 56.	Evolution de la densité apparente d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ au cours du traitement thermique à 1250°C	134
Figure 57.	Observations par MEB d'échantillons frittés de matériaux composites 80/20 et 50/50 à base de β -PDTU et de GdPO_4	136
Figure 58.	Evolution de la perte de masse normalisée d'un solide peu soluble non lavé et lavé	147
Figure 59.	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ à 25°C et à pH = 1 lors de la dissolution de β -PDTU en milieu nitrique, chlorhydrique et sulfurique	152
Figure 60.	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ lors de la dissolution de β -PDTU en milieu nitrique à pH = 2 et pH = 3, et en milieu sulfurique à pH = 3	153
Figure 61.	Variation du rapport $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$ en fonction de la température de lixiviation à pH = 1 et pH = 3	155
Figure 62.	Variation de la perte de masse normalisée $N_L(\text{U})$ en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation du β -PDTU	156
Figure 63.	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$ et $N_L(\text{U})$ lors de la dissolution de β -PDTU dans H_2SO_4 10^{-1}M et 10^{-3}M en conditions dites "statiques"	158
Figure 64.	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$ et $N_L(\text{U})$ lors de la dissolution de β -PDTU dans HCl 10^{-1}M et 10^{-3}M en conditions dites "dynamiques"	158
Figure 65.	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ déterminées lors de la dissolution de β -PDTU à pH = 1 et à $\theta = 25^\circ\text{C}$ en milieu nitrique, chlorhydrique ou sulfurique	159
Figure 66.	Variation de $\log (R_L(i))$ en fonction du pH (milieux acides) lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU à 25°C, à 50°C et à 120°C	162
Figure 67.	Variation de $\log (R_L(\text{Th}))$ et de $\log (R_L(\text{U}))$ en fonction de l'inverse de la température lors de la dissolution de β -PDTU dans HNO_3 10^{-1}M et 10^{-4}M	163
Figure 68.	Evolution de $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ pour le β -PDTU dans l'eau de Brides	164
Figure 69.	Evolution de $N_L(\text{Th})$ et $N_L(\text{U})$ et de la dérivée $dN_L(\text{U})/dt$ lors de la dissolution d'un échantillon fritté de β -PDTU dans H_2SO_4 10^{-3}M	166
Figure 70.	Observations par MEB de 4 zones particulières d'un même échantillon fritté de β -PDTU altéré illustrant les différents stades de la dissolution du matériau	167
Figure 71.	Observations de la surface d'un échantillon fritté de β -PDTU pour trois stades différents d'altération dans HNO_3 0,1M à 90°C et micrographie BSE d'une fissure	170

Figure 72.	Caractérisation par microspectroscopie Raman d'un échantillon altéré de β -PDTU	172
Figure 73.	Proposition de schéma récapitulatif du mécanisme de dissolution des échantillons frittés de β -PDTU	174
Figure 74.	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$, $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Ln})$ lors de la dissolution d'un échantillon fritté $[\text{Th}_{2,4}\text{U}_{1,6}\text{P}_6\text{O}_{23}][\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}\text{PO}_4]_4$	179
Figure 75.	Observations par MEB des phases néoformées à la surface d'un échantillon de matériau composite à base de β -PDTU et de monazite GdPO_4	181
Figure 76.	Analyses X-EDS des phases néoformées à saturation du lixiviat lors de la dissolution d'un échantillon fritté de matériau composite à base de β -PDTU et de monazite GdPO_4	181
Figure 77.	Schémas synoptiques illustrant le comportement lors de la calcination et lors de la dissolution du PHPTH et de la rhabdophane	191

Index des tableaux

Tableau 1.	Rayons ioniques des actinides tétravalents à la coordinence VIII	10
Tableau 2.	Variation des paramètres de maille des solutions solides dérivées du PDT en fonction du taux de substitution du thorium par l'actinide tétravalent, x_{An}	11
Tableau 3.	Systèmes obtenus pour des taux de substitution supérieurs aux valeurs limites	12
Tableau 4.	Propriétés mécaniques et physico-chimiques du PDT	15
Tableau 5.	Vitesses de dissolution normalisées des solutions solides $PDTAn^{IV}$ en fonction du pH	16
Tableau 6.	Principaux composés à base d'actinides de structure rhabdophane, monazite et brabantite répertoriés dans la littérature	22
Tableau 7.	Influence de la durée et de la température de synthèse sur la précipitation du PHPTH	29
Tableau 8.	Largeurs de raies à mi-hauteur déterminées à partir du diagramme de diffraction du PHPTH	30
Tableau 9.	Positions atomiques du PHPTH	38
Tableau 10.	Résultats de MASE obtenus pour le PHPTH préparé dans diverses conditions expérimentales	40
Tableau 11.	Attribution des bandes relatives aux espèces phosphatées observées sur les spectres Raman et infrarouge du PHPTH	41
Tableau 12.	Résultats des microanalyses par sonde électronique obtenus après traitement thermique du PHPTH	49
Tableau 13.	Paramètres de maille des phases PHPTH, PHPT, α -PDT et β -PDT	52
Tableau 14.	Proposition d'attribution des bandes observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge pour plusieurs températures de traitement thermique du PHPTH	54
Tableau 15.	Résultats de MASE obtenus pour le PHPUH à température ambiante et après traitement thermique à 250°C sous argon et à 1200°C sous air	60
Tableau 16.	Systèmes obtenus lors des tentatives de synthèse de PHPPuH et de PHPNpH	63
Tableau 17.	Paramètres et volume de maille des échantillons de formule $Th_{2-x/2}U_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4), H_2O$	66
Tableau 18.	Variation des paramètres et du volume de maille de $Th_{2-x/2}U_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4), H_2O$ en fonction de x	67
Tableau 19.	Résultats des analyses par PIXE et MASE des solutions solides $Th_{2-x/2}U_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4), H_2O$	69

Tableau 20. Attribution des bandes observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge d'une solution solide de PHPTUH	71
Tableau 21. Attribution des bandes observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge d'une solution solide de PHPTUH	78
Tableau 22. Décroissance des paramètres de maille des solutions solides $\text{PHPTAn}^{\text{IV}}\text{H}$ en fonction du taux de substitution x_{An}	80
Tableau 23. Limites d'incorporation des actinides tétravalents dans la structure du β -PDT <i>via</i> la précipitation de $\text{PHPTAn}^{\text{IV}}\text{H}$	81
Tableau 24. Variation de la surface spécifique d'échantillons pulvérulents de β -PDTU en fonction de la température de traitement thermique	91
Tableau 25. Variation du rétreint relatif de solutions solides β -PDTU préparées par précipitation initiale de PHPTUH en fonction de la température de traitement thermique	93
Tableau 26. Dimensions et densités relatives des pastilles cylindriques frittées de β - $\text{Th}_3\text{UP}_6\text{O}_{23}$ préparé par précipitation initiale de PHPTUH pour plusieurs durées et températures de calcination	98
Tableau 27. Variation des dimensions et de la densité relative de pastilles cylindriques frittées de β - $\text{Th}_{2,4}\text{U}_{1,6}\text{P}_6\text{O}_{23}$ préparé par précipitation initiale de PHPTUH en fonction de la durée de recuit	99
Tableau 28. Influence de la pression initiale de pastillage sur la densité finale d'échantillons frittés de β -PDTU préparés par précipitation initiale de PHPTUH	100
Tableau 29. Résultats de MASE pour des échantillons frittés de β -PDTU	101
Tableau 30. Densité des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU obtenus lors d'expériences de pressage uniaxial à chaud	106
Tableau 31. Rendements de précipitation de $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ pour plusieurs conditions initiales	113
Tableau 32. Paramètres de maille déterminés pour les solides $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ précipités en système clos et en milieu acide à 150°C	114
Tableau 33. Paramètres de maille déterminés pour les solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ précipitées à 150°C en système clos	116
Tableau 34. Nature des phases $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ précipitées pour plusieurs températures de synthèse	117
Tableau 35. Densités des échantillons frittés de LnPO_4 préparés par pressage uniaxial à chaud	120
Tableau 36. Résultats de MASE d'un échantillon précurseur préparé par "voie humide"	123
Tableau 37. Résultats de microanalyses par sonde électronique de matériaux composites 50/50 à base de β -PDTU et de monazite GdPO_4	127

Tableau 38. Résultats de microanalyses par sonde électronique d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite	130
Tableau 39. Densités des échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$	133
Tableau 40. Taux de lixiviation normalisés de $\beta\text{-Th}_3\text{UP}_6\text{O}_{23}$	150
Tableau 41. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Th})$ déterminés lors de la dissolution de β -PDTU à $\text{pH} = 1$	152
Tableau 42. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Th})$ déterminés lors de la dissolution de β -PDTU pour $\text{pH} > 1$	154
Tableau 43. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Th})$ à $\text{pH} = 1$ et à $\theta = 25^\circ\text{C}$	159
Tableau 44. Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+} , U^{4+} et UO_2^{2+} par les ions nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et hydrogénophosphate	160
Tableau 45. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ mesurés dans plusieurs milieux acides	161
Tableau 46. Résultats de MASE pour les différentes zones d'un fritté altéré de β -PDTU reportées sur la Figure 70	168
Tableau 47. Attribution des bandes observées sur les spectres Raman d'un échantillon de β -PDTU altéré et comparaison à celles obtenues pour le β -PDTU non altéré et le PHPTH	172
Tableau 48. Détermination du produit de solubilité de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O	176
Tableau 49. Taux de lixiviation normalisés de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}\text{PO}_4$ déterminés dans HNO_3 10^{-1}M	180

Glossaire

BET :	Brunauer Emmet Teller
BSE :	Back-Scattering Electrons
DEAS :	Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée
DRX :	Diffraction des Rayons X
FCC :	Fond Clair Contrasté
FN :	Fond Noir
FR :	Franges de Réseau
ICP-MS :	Inductive Coupled Plasma - Mass Spectrometry
IR :	Infrarouge
MASE :	Microanalyses par Sonde Electronique
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
PD_{Ce} :	Phosphate Diphosphate de Cérium
PDT :	Phosphate Diphosphate de Thorium
PDTU :	Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium
PDU :	Phosphate Diphosphate d'Uranium
PERALS :	Photon Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation
PHPCe(H) :	Phosphate Hydrogénophosphate de Cérium (Hydraté)
PHPT(H) :	Phosphate Hydrogénophosphate de Thorium (Hydraté)
PHPTU(H) :	Phosphate Hydrogénophosphate de Thorium et d'Uranium (Hydraté)
PHPU(H) :	Phosphate Hydrogénophosphate d'Uranium (Hydraté)
SLRT :	Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps
X-EDS :	X-ray Energy Dispersive Spectrometry
XPS :	X-ray Photoelectron Spectroscopy

INTRODUCTION

Introduction

Les recherches relatives au devenir des déchets nucléaires en France sont articulées, depuis le vote de la loi du 30 décembre 1991, dite "loi Bataille" [1], autour de trois axes de travail principaux. Deux d'entre eux s'appuient sur le principe d'un stockage en formation géologique profonde et sur le concept multi-barrières : le colis de déchets, la barrière ouvragée et le milieu géologique doivent être appréhendés de manière à empêcher tout retour des radioéléments vers la biosphère. Les divers travaux en cours doivent ainsi permettre, à l'échéance de 2006, de compléter les connaissances concernant les processus de séparation et de transmutation des isotopes à vie longue, les milieux géologiques pouvant accueillir un tel ouvrage et les matrices de conditionnement des déchets.

En admettant sa stabilité géologique à long terme, le principal danger affectant un site de stockage profond réside dans l'infiltration d'eaux souterraines. Le contact prolongé entre le colis de déchets et l'eau provoquerait alors une dégradation de la matrice par le biais de processus de dissolution : ce matériau joue donc le rôle de première barrière dans le cadre d'un scénario accidentel. Dans ces conditions, il est primordial de proposer des matériaux pouvant incorporer de grandes quantités de radionucléides et présentant une forte résistance à l'altération par des solutions aqueuses et à l'irradiation. Par ailleurs, dans un cycle incluant le retraitement du combustible nucléaire usagé, ce qui est notamment le cas en France, il est intéressant d'envisager l'utilisation de matériaux offrant la possibilité d'immobiliser spécifiquement un radionucléide ou une catégorie de radioéléments. Il est ainsi probable que la pérennité du stockage soit améliorée en adaptant la matrice aux propriétés physico-chimiques du déchet.

Depuis les débuts de l'industrie nucléaire civile en France en 1958 (construction des premiers réacteurs de la filière UNGG), la majorité des déchets issus du retraitement du combustible usé est immobilisée dans des verres borosilicatés, notamment le verre appelé "R7T7" [2]. Cette matrice présente l'avantage d'être "universelle" puisqu'elle permet d'incorporer l'ensemble des radionucléides contenus dans les solutions de produits de fission. Bien que l'utilisation de tels verres soit effective à l'échelle industrielle, des matériaux de type céramique ont été étudiés au cours des vingt dernières années de manière à envisager un conditionnement spécifique des radionucléides. Ceux-ci sont alors incorporés dans la structure cristalline de la matrice, dans la plupart des cas sous forme de solution solide. L'intégration des radionucléides dans une ou plusieurs phases cristallines et, pour la majorité de ces phases, l'existence d'analogues contenant naturellement des radioéléments, apparaissent alors comme de bonnes garanties de la durabilité chimique du matériau.

Le développement de tels matériaux est assuré en France par les équipes œuvrant au sein du groupement de recherche "NOuveau MAtériaux pour les DEchets" (GdR NOMADE) : les céramiques étudiées ont pour but d'assurer l'immobilisation des actinides mineurs, de certains produits de fission ainsi que du plutonium non recyclable. L'iode et le césium, de par leur volatilité importante, font l'objet d'études spécifiques qui ne seront pas détaillées ici. Au sein de ce GdR, quatre matrices ont été retenues pour assurer l'incorporation des actinides. Elles font l'objet d'études relatives à leur élaboration, leur caractérisation sous forme pulvérulente, leur aptitude au frittage ainsi qu'à leur résistance à l'altération et à l'irradiation. Il s'agit de trois solides phosphatés : les apatites/britholites ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ / $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5-x(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$) [3,4], les monazites $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ [5,6] associées aux brabantites $\text{N}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ [7,8] et le Phosphate-Diphosphate de Thorium (PDT) [9] ; et d'un matériau à base d'ions titanate, la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [10,11].

La zirconolite permet l'incorporation d'actinides trivalents (Pu, Am, Cm, ...) ou tétravalents (U, Np, Pu, ...) par substitution au sein des sites cationiques. L'insertion d'éléments trivalents est réalisée par substitution du calcium : la compensation de charge est alors assurée par substitution du titane par un autre élément trivalent, très souvent l'aluminium, conduisant à des solides de formule générale $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x^{\text{III}}\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ [12]. L'insertion d'actinides tétravalents au sein du site du zirconium a lieu sans substitution et conduit à des phases de type $\text{CaM}_x^{\text{IV}}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [12].

Deux voies de synthèse ont été principalement étudiées pour préparer des échantillons contenant des actinides en quantité pondérable. La première, développée par l'ANSTO (Australian Nuclear Science & Technology Organisation), repose sur un procédé sol-gel [13] : un mélange d'alkoxydes de titane et de zirconium et de solutions de calcium et d'actinides en milieu nitrique est évaporé à sec puis calciné à 700°C. Le solide ainsi préparé conduit après pastillage à température ambiante puis traitement thermique à 1400°C au solide recherché bien qu'un titanate de zirconium (ZrTiO_4) et/ou la perovskite (CaTiO_3) soient souvent formés en tant que phases minoritaires. De plus, le solide présente une bonne aptitude au frittage naturel lors de ce traitement thermique, la densité relative des pastilles préparées étant généralement comprises entre 90 et 95 % de la valeur calculée [14]. Une seconde méthode, bien que plus marginale, est basée sur un procédé de fusion. Un mélange de précurseurs, le plus souvent des oxydes, est fondu par induction directe entre 1700 et 1800°C dans un creuset froid puis le liquide est rapidement refroidi. Néanmoins, cette voie de synthèse conduit très souvent à des systèmes polyphasés contenant de la perovskite, du rutil et de la zircone [12,15]. Par ailleurs, un matériau de type vitro-céramique peut être préparé par le biais d'un tel procédé en modifiant les conditions expérimentales, notamment en ce qui concerne la température de fusion [12,16]. Les études reportées dans la littérature montrent que ces deux méthodes de synthèse permettent la préparation de matériaux de type céramique incorporant

du plutonium et/ou du neptunium jusqu'à des teneurs voisines de 10 % en masse d'oxyde (PuO_2 et/ou NpO_2) [17,18].

Entre 25°C et 150°C, la zirconolite présente une vitesse de dissolution dans l'eau distillée largement inférieure à celle des verres borosilicatés (environ deux ordres de grandeur). A titre d'exemple, le taux de lixiviation normalisé mesuré à 90°C à partir de la concentration en calcium dans le lixiviat atteint environ $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ [12]. De plus, la précipitation de phases néoformées à saturation du lixiviat, telles que des hydroxydes de titane, de zirconium, et d'aluminium, entraîne la formation d'une couche protectrice à la surface des échantillons [19]. Le relâchement des éléments en solution s'en trouve alors significativement ralenti. De plus, des zirconolites incorporant naturellement des actinides (jusqu'à 20% en masse de ThO_2) ont été étudiées et révèlent de bonnes propriétés de rétention [20].

Le comportement de la zirconolite sous irradiation peut être décrit en trois étapes [17]: après un gonflement initial du solide, une amorphisation est constatée et corrélée à l'élargissement des raies de diffraction des rayons X. L'hélium, produit par désintégration des émetteurs α , conduit ensuite à un gonflement plus important et à l'apparition de microfissures. Toutefois, les défauts produits peuvent être recuits après traitement thermique entre 250°C et 500°C.

La famille des apatites, de formulation générale $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \dots$; $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{Si}$; $\text{Y} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \dots$), permet l'incorporation d'un grand nombre d'éléments au sein de sa structure cristalline. Plus particulièrement, la britholite, contenant des groupements silicate en substitution de groupements phosphate, permet l'immobilisation simultanée d'actinides tri- et tétravalents. Ce minéral a pu être étudié dans de nombreux gisements, par exemple dans le Hoggar, en Algérie [21], ou dans le réacteur naturel d'Oklo (Gabon) où il contient des actinides et des produits de fission [22]. Dans tous les cas, les minerais apatitiques ont montré une bonne résistance à l'altération et à l'irradiation sur une échelle de temps géologique. Sur la base de ces constatations, la formulation généralement retenue pour l'étude de l'incorporation des actinides trivalents est $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x-y}\text{An}_y^{\text{III}}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ ($x \geq y$) [23]. Les actinides tétravalents sont insérés dans la structure cristalline par substitution couplée ($\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{An}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-}$) tandis que le néodyme est généralement utilisé comme simulant des actinides trivalents [24].

La britholite est généralement préparée par réaction solide-solide entre plusieurs réactifs contenant les éléments constitutifs de la structure (CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, SiO_2 , NdF_3 , ...) [12]. Le mélange de poudres est traité à haute température (1500°C) avant d'être broyé, mis en forme par pastillage uniaxial à température ambiante, puis calciné à 1100°C. Néanmoins, des composés présentant une densité proche de la valeur calculée ($97\% \leq d_{\text{mes.}}/d_{\text{calc.}} \leq 99\%$) ne sont obtenus qu'au moyen de procédés de pressage à chaud [25,26]. Le procédé par pressage à

froid a été utilisé pour préparer des composés incorporant plusieurs actinides tétravalents comme le plutonium, l'uranium et le thorium. Des solides de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ sont préparés en tant que phases pures pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1 [24] tandis que la britholite $\text{Ca}_8\text{Th}_2(\text{SiO}_4)_6$ a également été obtenue [27]. En revanche, l'incorporation d'uranium tétravalent apparaît délicate et limitée à environ 8 % en masse. De plus, une phase secondaire ($\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$) est systématiquement obtenue après traitement thermique [24]. Enfin, une britholite de formule $\text{Ca}_8\text{Pu}_2(\text{SiO}_4)_6$ a été récemment synthétisée en tant que phase pure puis caractérisée [27].

Les premiers tests de lixiviation entrepris sur la britholite montrent que le solide adopte un comportement nettement incongruent lors de la dissolution. En effet, les ions les plus labiles (F^- , Ca^{2+}) sont relâchés préférentiellement. Néanmoins, le taux de lixiviation normalisé déterminé à partir de la perte de masse normalisée en calcium apparaît identique à celui de la zirconolite et voisin de $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C dans l'eau distillée [12]. De même, le contrôle de la solubilité des ions en solution est assuré par la précipitation de phases néoformées à saturation du lixiviat (phosphate d'ions terres rares, par exemple), lesquelles conduisent à un ralentissement significatif de l'altération du matériau.

Comme cela était attendu d'après l'étude relative aux analogues naturels, la britholite présente une très bonne résistance à l'irradiation puisque sa structure présente la particularité de pouvoir "autoguérir" les défauts créés [28]. Il semble que l'efficacité de ce recuit soit inversement proportionnelle à la valeur du rapport PO_4/SiO_4 , comme cela avait été observé pour les analogues naturels [29]. Enfin, certaines apatites de formulation $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$, dites "vanado-plombeuses", ont été mises au point pour assurer l'immobilisation de l'iode et du césium [30].

Les deux derniers matériaux phosphatés étudiés au niveau national en vue de l'immobilisation à long terme des actinides, à savoir la monazite et le PDT, ont fait l'objet principal de ce travail. La monazite, phosphate d'ions terres rares de formule $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Tb}$), se trouve à l'état naturel dans de nombreuses roches (granits, quartz, certains sables). Les minerais monazitiques constituent à la fois les principaux gisements d'ions terres rares mais aussi la première source minière de thorium : les monazites naturelles peuvent en effet contenir de grandes quantités de thorium et d'uranium (IV) (jusqu'à 30% en masse d'oxyde ThO_2 ou UO_2) [5]. L'étude de tels minéraux, souvent âgés de plusieurs centaines de millions d'années [31], démontre la bonne résistance du solide à l'altération par des solutions aqueuses ainsi qu'une excellente stabilité sous irradiation, les solides étudiés étant tous parfaitement cristallisés [32]. La synthèse de monazites contenant des actinides trivalents a d'ores et déjà été mentionnée dans la littérature à partir de nombreuses voies de synthèse, mettant en jeu des procédés par voie sèche ou humide [33]. L'incorporation d'actinides tétravalents dans une structure de type monazite est possible par le biais d'une substitution couplée avec un élément

divalent tel que le calcium : la phase obtenue, de formule $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$, dénommée brabantite, a elle aussi été synthétisée et présente une miscibilité totale avec la structure monazite, permettant ainsi l'obtention de solutions solides sur toute la gamme de composition [34].

En s'appuyant sur les bonnes propriétés générales des matériaux phosphatés présentés ci dessus, le Groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay a entrepris, il y a une dizaine d'années, le réexamen des systèmes $ThO_2-P_2O_5$ et $UO_2-P_2O_5$ [35-37]. Parmi les composés préparés, l'un d'entre eux, le Phosphate-Diphosphate de Thorium (PDT), a retenu l'attention. En effet, les synthèses entreprises en considérant un rapport molaire $Th/PO_4 = 2/3$ ont toutes abouti, aussi bien pour les voies sèches que les voies humides, à un composé unique et monophasé de formule $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ [9]. Bien que ce composé ne dispose d'aucun équivalent naturel répertorié, les propriétés révélées lors des premières études ont conduit à le développer en tant que matrice de conditionnement des actinides. En effet, la substitution du thorium par des actinides tétravalents de rayons ioniques légèrement plus petits à des teneurs massiques importantes au sein de la structure cristalline conduit à des solutions solides de type $Th_{4-x}M_x(PO_4)_4P_2O_7$ ($M = U, Np, Pu$) [38-40]. Des actinides trivalents tels que l'américium ou le curium ont aussi pu être incorporés dans la structure du PDT (moins de 1% en masse), ceux-ci étant alors présents sous forme d'ions dopants et non de solution solide [41]. Les solides préparés présentent une bonne aptitude au frittage [42] et leur durabilité chimique s'avère excellente aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique [43-45]. Une revue bibliographique concernant la monazite et le PDT est présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Les aspects structuraux relatifs aux deux composés ainsi que les divers procédés conduisant à la préparation d'échantillons monophasés contenant des actinides y seront détaillés.

Le travail présenté dans ce document repose sur une voie de synthèse originale du PDT (et des solutions solides de Phosphate-Diphosphate de Thorium et d'Uranium (IV), appelées PDTU), basée sur la précipitation à basse température d'un précurseur cristallisé, le Phosphate-Hydrogénophosphate de Thorium Hydraté, appelé PHPTH (PHPTUH dans le cas de l'incorporation d'uranium tétravalent). Un procédé mettant en jeu la précipitation des solutions solides de PHPTUH a été développé de manière à préparer des échantillons denses et homogènes de PDTU.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à la synthèse du PHPTH, des solutions solides de PHPTUH et de solides isotopes du PHPTH à base d'uranium (IV) et de cérium (IV). Leur caractérisation par plusieurs techniques physico-chimiques est présentée dans le troisième chapitre. Dans un premier temps, la structure cristalline du PHPTH a été élucidée puis le mécanisme conduisant à sa transformation en PDT a été établi. Enfin, l'existence d'une solution solide complète entre le PHPTH et le PHPUH a été démontrée. Les

résultats concernant le frittage des solutions solides de PDTU sont présentés dans la quatrième partie de ce manuscrit. Les conditions expérimentales visant à une densification optimale des compacts ont été fixées et les échantillons monolithiques préparés ont été caractérisés de manière à comparer la qualité des solides obtenus par les différentes voies de synthèse étudiées. Ce procédé, basé sur la précipitation d'un précurseur cristallisé à basse température, a été appliqué à l'élaboration de matériaux composites à base de PDTU et de monazite. En effet, de tels matériaux pourraient incorporer simultanément des actinides tri- et tétravalents, et, dans l'hypothèse d'un stockage de plutonium sous forme de PDTPu, un élément absorbeur de neutrons (le gadolinium, par exemple) pouvant remédier partiellement aux problèmes de criticité. Après avoir détaillé les méthodes de synthèse employées pour la préparation des phosphates d'ions terres rares, la cinquième partie est consacrée à l'élaboration et au frittage de tels matériaux composites. Enfin, le dernier chapitre traite de l'étude de la durabilité chimique des échantillons frittés de PDTU. La dissolution des solides a été considérée d'un point de vue cinétique, à travers la détermination des taux de lixiviation normalisés pour différentes conditions expérimentales, puis d'un point de vue thermodynamique : les phases néoformées à saturation du lixiviat ont été caractérisées et plusieurs étapes relatives au mécanisme de dissolution du solide ont été formulées.

Références bibliographiques

- [1] Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (<http://www.legifrance.gouv.fr>).
- [2] J.P. Moncouyoux, J.P. Nabot, *Clefs CEA*, 46, 56, **2002**.
- [3] R. Bros, J. Carpena, V. Sère, A. Beltritti, *Radiochim. Acta*, 74, 277, **1996**.
- [4] J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, L. Boyer, B. Donazzon, J.L. Lacout, N. Senamaud, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*", Eds. I.G. McKinley & C. McCombie, 506, 543, **1998**.
- [5] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : "*Radioactive Wasteforms for the Future*", Eds. W. Lutze & R.C. Ewing, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, p. 495, **1988**.
- [6] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [7] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**.
- [8] J.M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**.
- [9] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [10] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*", Eds. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, **1997**.
- [11] C. Fillet, S. Camaro, *Rapport technique CEA/DCC/DRRV n°99.012*, **1999**.
- [12] C. Guy, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, *C. R. Acad. Sci. Paris Physique*, 3, 827, **2002**.
- [13] E.R. Vance, C.J. Ball, M.G. Blackford, D.J. Cassidy, K.L. Smith, *J. Nucl. Mater.*, 175, 58, **1990**.
- [14] F. Jorion, T. Advocat, X. Deschanel, G. Leturcq, P. Coste, T. Marcillat, dans : "*Proceedings de la conférence Atalante 2004*", CD-Rom, **2004**.
- [15] B.D. Begg, E.R. Vance, B.A. Hunter, J.V. Hanna, *J. Mater. Res.*, 13, 3181, **1998**.
- [16] T. Advocat, C. Fillet, J. Marillet, G. Leturcq, J.M. Boubals, A. Bonnetier, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*", Eds. I.G. McKinley & C. McCombie, 506, 55, **1998**.
- [17] X. Deschanel, V. Broudic, C. Jegou, S. Peugeot, D. Roudil, F. Jorion, T. Advocat, dans : "*Proceedings de la conférence Atalante 2004*", CD-Rom, **2004**.
- [18] B.D. Begg, E.R. Vance, S.D. Conradson, *J. All. Comp.*, 271, 221, **1998**.
- [19] G. Leturcq, P.J. McGlinn, K.P. Hart, T. Advocat, C. Barbe, G.R. Lumpkin, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*", Eds. K.P. Hart & G.R. Lumpkin, 663, **2001**.
- [20] A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Nucl. Chem. Waste Manag.*, 2, 136, **2001**.
- [21] J. Carpena, J.L. Lacout, *L'actualité Chimique*, 2, 3, **1997**.
- [22] L. Zetterström, dans : "*Oklo, a review and critical evaluation of literature*", Swedish Museum of Natural History, Technical Report TR-00-17, **2000**.
- [23] L. Boyer, dans : "*Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application nucléaire*", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, n°1435, **1998**.

- [24] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, dans : "*Actinides-Basic Science, Applications and Technology*", Eds. L. Soderholm, J.J. Joyce, M.F. Nicol, D.K. Shuh, J.G. Tobin, 119, **2004**.
- [25] L. Campayo, dans : "*Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés*", Thèse de l'Université de Limoges, n°11-03, **2003**.
- [26] D. Bregiroux, F. Audubert, E. Champion, D. Bernache-Assollant, *Mat. Lett.*, 57, 3526, **2003**.
- [27] E.R. Vance, B.D. Begg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1223, **2003**.
- [28] S. Utsunomiya, S. Yudinsev, L.M. Wang, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, 322, 180, **2003**.
- [29] S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa, J. Carpena, *J. Nucl. Mater.*, 289, 194, **2001**.
- [30] F. Audubert, J. Carpena, J.L. Lacout, F. Tétard, *Sol. St. Ionics*, 95, 113, **1997**.
- [31] I. Braun, J.M. Montel, C. Nicollet, *Chem. Geol.*, 146, 65, **1998**.
- [32] R.C. Ewing, R.F. Haaker, *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 51, **1980**.
- [33] L.A. Boatner, dans : "*Review in mineralogy and chemistry*", 48, 87, **2002**.
- [34] R. Podor, dans : "*Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères*", Thèse de l'Université de Nancy I, n°450, **1994**.
- [35] N. Dacheux, dans : "*Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-95.04, **1995**.
- [36] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *J. Solid St. Chem.*, 121, 467, **1996**.
- [37] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiokhimiya*, 43, 16, **2001**.
- [38] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [39] N. Dacheux, R. Podor, B. Chassigneux, V. Brandel, M. Genet, *J. All. Comp.*, 271-273, 236, **1998**.
- [40] N. Dacheux, A.C. Thomas, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 257, 108, **1998**.
- [41] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00.09, **2000**.
- [42] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, **2002**.
- [43] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 281, 91, **2000**.
- [44] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**.
- [45] A.C. Robisson, N. Dacheux, J. Aupiais, *J. Nucl. Mater.*, 306, 134, **2002**.

CHAPITRE I :
Etat de l'art

I. Etat de l'art

I.1. Le Phosphate-Diphosphate de Thorium (PDT) : $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$

Le caractère souvent controversé ou incomplet de la littérature concernant les phosphates d'actinides tétravalents a conduit à son réexamen complet au cours des années 90 [1-3]. Ces études ont permis d'identifier de nouvelles phases mais aussi de remplacer plusieurs composés jusqu'alors mal identifiés. Dans ce cadre, le Phosphate-Diphosphate de Thorium (PDT), de formule $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Th}_4\text{P}_6\text{O}_{23}$), a été proposé en remplacement de $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ [4-6] et du binaire $\text{ThO}_2 - 0,8 \text{ P}_2\text{O}_5$ [7] précédemment mentionnés dans la littérature.

La détermination de la structure cristalline de ce composé a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal [8]. Le PDT cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pcam$) avec deux groupements formulaires par maille. Les paramètres de la maille, à savoir : $a = 12,8646(9) \text{ \AA}$, $b = 10,4374(8) \text{ \AA}$ et $c = 7,0676(5) \text{ \AA}$, conduisent à un volume $V = 949,00(9) \text{ \AA}^3$ et à une densité calculée de 5,19 ($d_{\text{mes.}} = 5,17$). Sa structure cristalline peut être décrite comme une alternance de couches parallèles au plan (010) formées par les groupements phosphate (PO_4) et diphosphate (P_2O_7), d'une part, et par les atomes de thorium, d'autre part (Figure 1a). Chaque atome de thorium est lié à un groupement diphosphate, à quatre groupements phosphate monodendates et à un groupement phosphate bidendate (Figure 1b), d'où une coordinence VIII. Plus récemment, les positions atomiques ont été affinées à l'aide d'une étude corrélant des résultats de RMN du phosphore ^{31}P à ceux issus de la diffraction des rayons X et des neutrons [9].

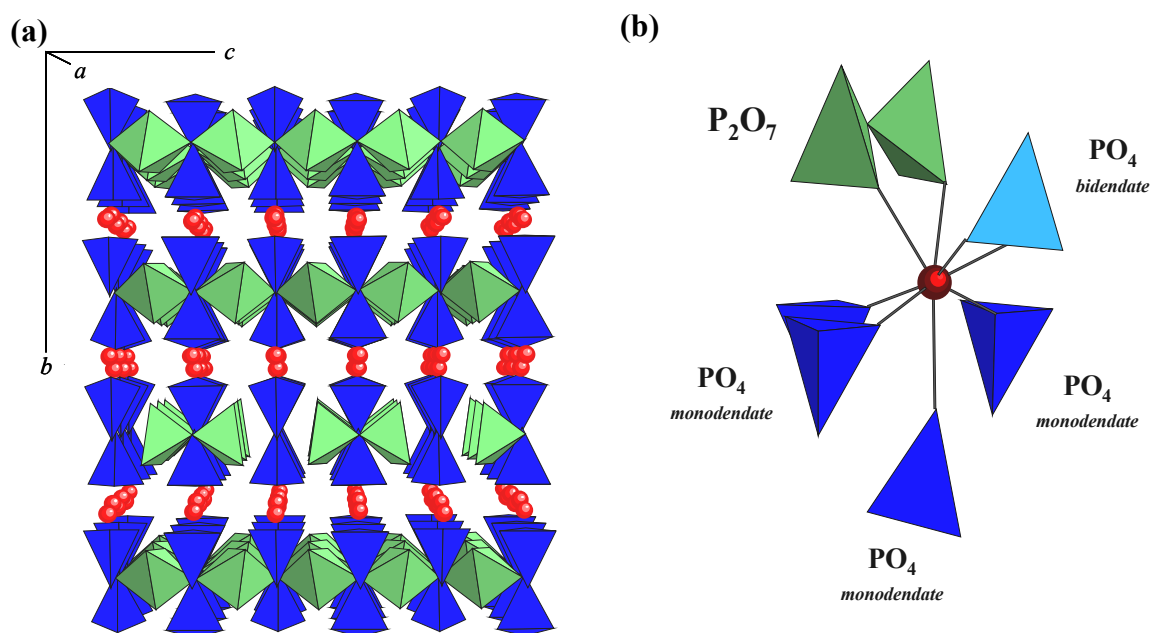


Figure 1. Vue en perspective de la structure du PDT selon l'axe a (a) ; Environnement du thorium dans le PDT (b) [8].

La formulation établie par diffraction des rayons X a été confirmée par spectroscopie d'absorption infrarouge et à l'aide de MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE). Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphate (ν_s : 950-1000 cm^{-1} et ν_{as} : 1000-1250 cm^{-1} pour les modes d'élongation, δ_s : 350-450 cm^{-1} et δ_{as} : 500-650 cm^{-1} pour les modes de déformation) et des groupements diphosphate ($\nu_{as}(\text{P-O-P})$: 900-950 cm^{-1} et $\nu_s(\text{P-O-P})$: 700-750 cm^{-1}) ont été observées sur le spectre infrarouge du PDT [8]. D'autre part, les expériences de MASE ont confirmé la valeur du rapport molaire Th/PO₄ caractéristique du PDT (à savoir Th/PO₄ = 2/3).

L'utilisation éventuelle du PDT comme matrice d'immobilisation des actinides repose sur sa capacité à incorporer des quantités importantes d'actinides tétravalents (uranium, neptunium, plutonium) au sein de sa structure cristalline. Cette propriété est directement liée aux valeurs sensiblement proches des rayons ioniques de ces cations en coordination VIII [10] (Tableau 1):

Tableau 1. Rayons ioniques des actinides tétravalents à la coordination VIII [10].

	Th	Pa	U	Np	Pu
^[VIII] $r_{\text{An}^{\text{IV}}} (\text{\AA})$	1,05	1,01	1,00	0,98	0,96

L'incorporation des actinides tétravalents (An^{IV}) est réalisée par substitution du thorium au sein de la structure cristalline, conduisant à l'obtention de solutions solides de formule générale $\text{Th}_{4-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, notées par la suite PDTAn^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$). Contrairement à la majorité des autres matériaux retenus comme matrices potentielles de conditionnement des actinides, le PDT ne possède pas d'analogue naturel susceptible de fournir des renseignements sur ses capacités de rétention à long terme des radionucléides [11] : l'ensemble des résultats reportés dans la littérature concerne donc des matériaux synthétiques dont les diverses méthodes de préparation seront exposées par la suite. Même si leur existence semble envisageable, des solutions solides à base de protactinium (IV) n'ont pu être préparées à cause des fortes activités spécifiques liées aux périodes radioactives courtes des principaux isotopes de ce radioélément. En revanche, des solutions solides contenant de l'uranium (IV) [12,13], du neptunium (IV) [14] ou du plutonium (IV) [12,13] ont été obtenues. Les paramètres de maille déterminés pour plusieurs compositions initiales diminuent de manière linéaire lorsque le taux d'incorporation x augmente, ce qui est conforme aux valeurs des rayons ioniques. La loi de Végard étant respectée, l'existence de solutions solides se trouve confirmée. Les équations reliant les valeurs des paramètres de maille à celles de x sont reportées dans le Tableau 2 (l'ordonnée à l'origine peut varier légèrement du fait de la régression linéaire obtenue à partir des résultats expérimentaux).

Tableau 2. Variation des paramètres de maille des solutions solides dérivées du PDT en fonction du taux de substitution du thorium par l'actinide tétravalent, x_{An} [12-14].

	PDTU	PDTNp	PDTPu
a (Å)	$12,871(6) - 0,053(3) x_U$	$12,857(6) - 0,069(7) x_{Np}$	$12,864(1) - 0,085(1) x_{Pu}$
b (Å)	$10,431(7) - 0,030(3) x_U$	$10,437(2) - 0,049(2) x_{Np}$	$10,438(1) - 0,072(1) x_{Pu}$
c (Å)	$7,069(4) - 0,026(2) x_U$	$7,065(3) - 0,037(3) x_{Np}$	$7,067(2) - 0,042(2) x_{Pu}$
V (Å ³)	$949,0(6) - 10,0(4) x_U$	$947,9(9) - 14,4(9) x_{Np}$	$949,0(1) - 19,0(1) x_{Pu}$

Parmi les actinides tétravalents étudiés, seul le thorium est capable de former une phase pure de type $An_4^{IV}(PO_4)_4P_2O_7$. De manière à exprimer plus généralement les limites d'incorporation des actinides, la régression des paramètres de maille a été exprimée en fonction du rayon cationique moyen [12], à savoir :

$$r_{cat} = \frac{(4 - x) \times r_{Th} + x \times r_{An}}{4} \quad (1.)$$

Dans cette expression, r_{Th} correspond au rayon ionique du thorium et r_{An} , à celui de l'actinide en coordinence VIII. A titre d'exemple, les paramètres de maille des solutions solides incorporant de l'uranium peuvent alors être calculés selon :

$$a \text{ (Å)} = 4,400 \times r_{cat} + 8,2500 \quad (2.)$$

$$b \text{ (Å)} = 2,448 \times r_{cat} + 7,8597 \quad (3.)$$

$$c \text{ (Å)} = 2,112 \times r_{cat} + 4,8506 \quad (4.)$$

$$V \text{ (Å}^3\text{)} = 820,72 \times r_{cat} + 87,044 \quad (5.)$$

L'existence d'une valeur minimale du volume de maille pour la structure du PDT (environ 919 Å³) conduit à la valeur limite d'incorporation des actinides. En s'appuyant sur la valeur minimale obtenue pour le paramètre a , il est possible d'exprimer cette valeur limite en fonction du rayon ionique de l'actinide tétravalent considéré [12] :

$$x_{max} = \frac{0,15}{1,05 - r_{An}} \quad (6.)$$

Cette valeur limite s'établit à $x_{max} = 3,0$ (soit 75% en mole d'uranium et 47,6% en masse) pour l'uranium (IV), $x_{max} = 2,08$ (52% en mole et 33,2% en masse) pour le neptunium (IV) et à $x_{max} = 1,6$ (41% en mole et 26,1% en masse) pour le plutonium (IV). Dans le cas du neptunium, la valeur de x_{max} a d'abord été déterminée à partir des résultats

obtenus pour l'uranium et le plutonium tétravalents avant d'être confirmée expérimentalement [14,15]. Pour des valeurs de x supérieures à x_{max} , des systèmes polyphasés ont été obtenus systématiquement. Ainsi, pour l'uranium, un mélange formé de $\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{U}_y\text{P}_2\text{O}_7$ et, suivant l'atmosphère employée, de $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ (sous air) ou de $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (sous atmosphère inerte) est obtenu pour des valeurs de x supérieures ou égales à 3,0 [16]. Le Tableau 3 regroupe les phases obtenues pour des quantités d'actinides tétravalents supérieures aux taux de substitution maximaux.

Tableau 3. Systèmes obtenus pour des taux de substitution supérieurs aux valeurs limites.

Actinide	Conditions	Phases obtenues	Ref.
Uranium (IV)	$1300^\circ\text{C} \geq \theta \geq 1200^\circ\text{C}$, Air	$\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{U}_y\text{P}_2\text{O}_7 + \text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$	[1,2]
	$1300^\circ\text{C} \geq \theta \geq 1250^\circ\text{C}$, Ar	$\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{U}_y\text{P}_2\text{O}_7 + \text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	
Neptunium (IV)	$1300^\circ\text{C} \geq \theta \geq 960^\circ\text{C}$	$\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{Np}_y\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	[14,17]
Plutonium (IV)	$\theta = 1050^\circ\text{C}$	$\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{Pu}_y\text{P}_2\text{O}_7 + \text{PuPO}_4$	[18]

L'insertion de cations tétravalents, non actinides, dans la structure du PDT a aussi été étudiée, notamment dans le cas du cérium, du hafnium (absorbeur de neutrons), du zirconium et de l'étain. Comme pour les actinides tétravalents, il n'existe pas de pôle pur de formule $\text{M}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Ce}$) : un mélange de phases constitué de diphosphates, d'oxydes et/ou d'oxophosphates de l'élément est obtenu systématiquement à l'exception du cérium [19]. Une tentative de synthèse de $\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ a en effet conduit, après traitement thermique à 1200°C , à la monazite CePO_4 confirmant ainsi la réduction du cérium (IV) au cours de la calcination [20]. Cette réduction a toujours été observée y compris sous atmosphère oxydante. Un comportement similaire a été observé lors des tentatives de synthèse de $\text{Pu}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [18].

Bien que l'insertion de cations à des degrés d'oxydation différents de (IV) soit impossible *via* la substitution directe des atomes de thorium sans compensation de charge (par exemple en remplaçant des groupements phosphate par des groupements silicate), il semble que des mécanismes lacunaires permettent l'incorporation de quantités limitées d'éléments trivalents (jusqu'à 0,5 % en mole environ). En effet, des solides dopés avec ^{244}Cm (de $2,9 \cdot 10^{-4}$ à $1,7 \cdot 10^{-3}$ % en mole), ^{241}Am (de $8,8 \cdot 10^{-3}$ à $4,5 \cdot 10^{-2}$ % en mole) ou avec Ce (III) (0,2 % en mole) ont été synthétisés [21]. Toutefois, les faibles proportions d'éléments incorporées n'ont pas permis de déterminer la position exacte des ions trivalents dans la structure du PDT.

Le Phosphate-Diphosphate de Thorium et les solutions solides qui en découlent ont été synthétisés suivant plusieurs voies de synthèse [1,3,21-22] réparties en trois catégories

principales selon leur nature : les voies sèches, les voies humides et les voies dites "hydrothermales" (Figure 2).

Le PDT peut être préparé par décomposition du diphosphate de thorium (α -ThP₂O₇), du polytrioxophosphate de thorium (Th(PO₃)₄) ou du phosphate triphosphate de thorium (Th₂(PO₄)(P₃O₁₀), précédemment connu sous la forme β -ThP₂O₇ [23]). De même, le traitement thermique de Th(PO₃)₄ conduit, *via* Th₂(PO₄)(P₃O₁₀) au PDT. Lors d'une réaction en phase solide, le PDT est obtenu après traitement thermique à haute température de ThO₂ en présence d'un agent phosphatant tel que (NH₄)₂HPO₄ ou Th₂(PO₄)(P₃O₁₀).

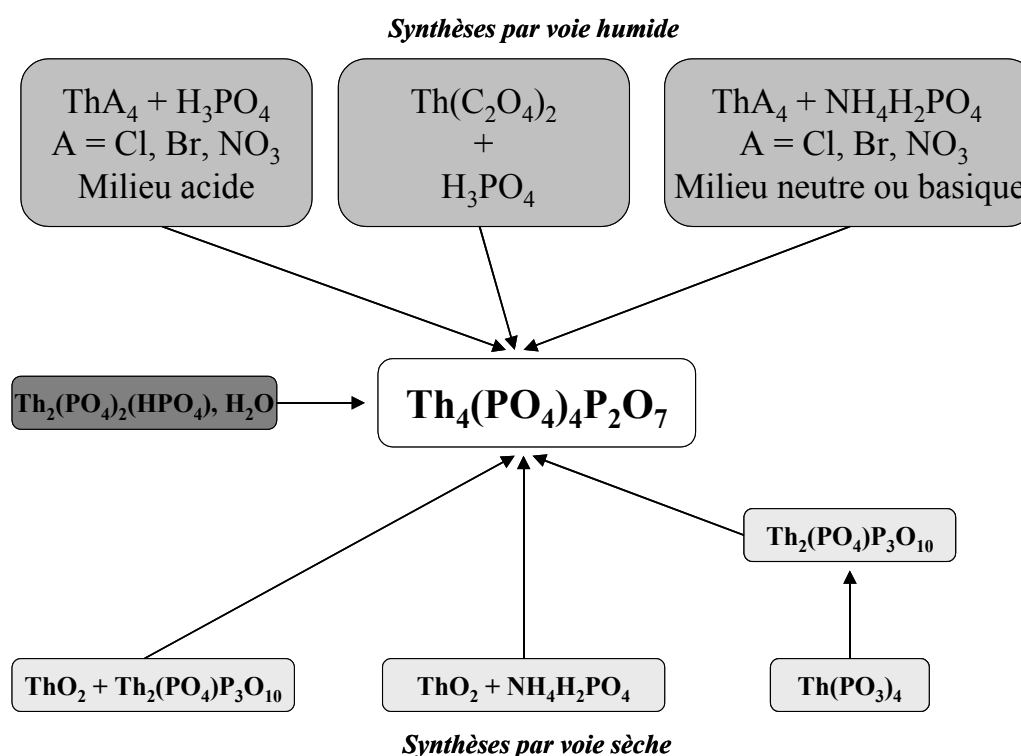


Figure 2. Représentation des différentes voies de synthèse du PDT [3,21-22].

Des solutions solides de PDTU ont aussi été synthétisées à haute température à partir d'un mélange de PDT et de diphosphate d'uranium α -UP₂O₇. Cette méthode de synthèse permet l'obtention de composés monophasés mais le taux maximal d'incorporation de l'uranium dans la structure apparaît plus faible que dans le cas de synthèses par voie humide si l'on considère des traitements thermiques équivalents en terme de durée et de température. En effet, un système polyphasé, constitué de PDTU et de α -UP₂O₇, est obtenu pour des taux de substitution tels que $x_U > 1,33$. Il est néanmoins probable que des solutions solides de PDTU monophasées puissent être obtenues pour des valeurs de x plus élevées *via* cette voie de synthèse en prolongeant les traitements thermiques à haute température ou en réalisant des cycles de broyage mécanique/calcination successifs.

On peut enfin noter l'utilisation récente d'une méthode de synthèse originale. Le PDT est préparé par pyrolyse d'aérosol à partir d'un mélange de nitrate de thorium et de triéthylphosphate [24]. Cette technique permet d'obtenir un composé monophasé de morphologie contrôlée : la poudre monodisperse est constituée de grains sphériques de taille submicrométrique. Toutefois, cette méthode n'a pas encore été appliquée à la synthèse de solutions solides et peut paraître difficile à mettre en œuvre sur des solides contenant, par exemple, du neptunium ou du plutonium.

Les synthèses par voie humide reposent principalement sur la précipitation de composés précurseurs du PDT, cristallisés ou non, à basse température ($\theta < 200^{\circ}\text{C}$) à partir de solutions contenant les cations et l'agent phosphatant. La voie de synthèse dite "d'évaporation directe" permet la synthèse du PDT et de solutions solides de PDTU, de PDTNp et de PDTPu [12,14,21]. Les actinides sont introduits sous forme de solutions concentrées préparées en milieu chlorhydrique, nitrique ou bromhydrique. Pour les solutions solides de PDTU, seules des solutions en milieu chlorhydrique ont été employées afin d'éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle. L'apport des ions phosphate est alors assuré par ajout d'acide phosphorique ou d'hydrogénophosphate d'ammonium en respectant un rapport molaire $\text{An}^{\text{IV}}/\text{PO}_4 = 2/3$. Après évaporation du mélange sur banc de sable, le résidu à sec obtenu conduit au solide escompté par calcination entre 1000°C et 1300°C .

Une voie de synthèse faisant intervenir la précipitation initiale d'oxalates d'actinides a récemment été développée pour obtenir une solution solide incorporant simultanément l'uranium (IV), le plutonium (IV) et le neptunium (IV) [15]. Les actinides sont stabilisés, en milieu nitrique, à leur plus bas degré d'oxydation ((IV) pour l'uranium et le neptunium, (III) pour le plutonium) en présence d'hydrazine afin d'éviter l'oxydation de l'uranium, les conditions stœchiométriques étant fixées de manière à obtenir un solide monophasé. L'ajout d'acide oxalique conduit, par la suite, à l'obtention d'un mélange d'oxalates dihydraté et hexahydraté. L'introduction des ions phosphate est alors réalisée au moyen d'acide phosphorique (5M) et conduit à la formation d'un oxalato-phosphate de thorium et d'actinides tétravalents. Après calcination sous air à 1100°C , ce composé conduit à la solution solide de PDTAn^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U} + \text{Np} + \text{Pu}$).

Enfin, une voie reposant sur la précipitation en système clos (sur banc de sable ou en conditions hydrothermales) et à basse température ($90^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 160^{\circ}\text{C}$) d'un solide cristallisé, le Phosphate-Hydrogénophosphate de Thorium Hydraté (PHPTH), de formule $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [25], a récemment été développée de manière à améliorer l'homogénéité des échantillons préparés. Cette méthode ayant été principalement employée au cours de ce travail, son principe ainsi que la caractérisation et l'étude du comportement du PHPTH lors de la calcination seront présentés ultérieurement dans ce manuscrit.

D'une manière générale, un système polyphasé est systématiquement obtenu lorsque les réactifs sont introduits dans un rapport molaire différent de 2/3. Il est composé de

PDTAn^{IV} et de α -Th_{1-x}An_x^{IV}P₂O₇ ou de Th_{2-x}An_x^{IV}(PO₄)(P₃O₁₀) pour des rapports An^{IV}/PO₄ inférieurs à 2/3. Pour des rapports supérieurs à 2/3, des oxydes et du phosphate de thoryle (IV) : (ThO)₃(PO₄)₂ sont obtenus en plus de la phase PDT. Ce dernier mélange est aussi obtenu comme phase de décomposition lorsque le PDT pur est traité au-delà de 1300°C.

Le PDT, ainsi que les solutions solides associées, présentent d'ores et déjà plusieurs des propriétés requises pour assurer le conditionnement spécifique d'actinides tétravalents. En effet, il est possible d'obtenir des pastilles denses en suivant un procédé simple comprenant un pressage uniaxial à température ambiante suivi d'un traitement thermique à haute température. Ce matériau possède donc une aptitude naturelle au frittage avec des densités relatives apparentes et effectives respectivement voisines de 92 - 95 % et de 94 - 99 % de la valeur calculée [26].

L'obtention de ces pastilles a permis d'établir un ensemble de valeurs liées aux propriétés mécaniques et physico-chimiques du PDT. Elles sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Propriétés mécaniques et physico-chimiques du PDT (ou des solutions solides de PDTU) [26].

Propriété	Valeur
Surface spécifique (N ₂ ou Kr)	0,2 – 0,4 m ² .g ⁻¹ (poudre) 600 – 1200 cm ² .g ⁻¹ (fritté)
Taille moyenne des grains	10 – 20 µm
Masse volumique	5,19 g.cm ⁻³
Densité relative apparente (fritté)*	92 – 95 %
Densité relative effective (fritté)*	94 – 99 %
Porosité ouverte (fritté)*	2 – 5 %
Porosité fermée (fritté)*	1 – 5 %
Morphologie des pores	Forme cylindrique : Ø ≈ 1 µm ; L ≈ 2 µm
Dureté Vickers	350 – 500 Hv
Capacité calorifique massique	0,38 J.g ⁻¹ .K ⁻¹ (28°C) 0,53 J.g ⁻¹ .K ⁻¹ (789°C)
Conductivité thermique	0,98 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (29°C) 0,85 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (1000°C)
Diffusivité thermique	5,2 10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹ (29°C) 3,3 10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹ (1000°C)
Coefficient de dilatation thermique	1,9.10 ⁻⁶ °C ⁻¹ [27]

* Echantillons frittés préparés par évaporation directe d'un mélange de solutions de thorium et d'uranium (IV) et d'acide phosphorique, pastillage entre 300 et 700 MPa puis traitement thermique durant plusieurs heures à 1250°C.

En outre, quelle que soit la morphologie de l'échantillon (poudre ou fritté), les échantillons de PDT présentent une forte résistance à l'altération par des solutions aqueuses, y compris en milieux très agressifs (acidité, température) [28,29]. Les taux de lixiviation normalisés mesurés à température ambiante sont compris entre $(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (HNO_3 0,1 M) et $(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (pH = 7). Les principales valeurs de taux de dissolution normalisés déterminés pour les solutions solides associées au PDT sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des solutions solides PDTAn^{IV} en fonction du pH ($I = 10^{-1}\text{M}$) [22].

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\text{ThU}_3\text{P}_6\text{O}_{23}$ $\theta = 90^\circ\text{C}$	$\text{Th}_{3,6}\text{Pu}_{0,4}\text{P}_6\text{O}_{23}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	PDT : ^{241}Am $\theta = 25^\circ\text{C}$	PDT : ^{244}Cm $\theta = 25^\circ\text{C}$
10^{-1}M	NS	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(5,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
10^{-2}M	$(5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,84 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
10^{-3}M	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
10^{-4}M	$(6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	NS	NS

NS : Résultat non significatif.

Par ailleurs, en aval de la réaction de dissolution, la précipitation de phases néoformées à saturation du lixiviat devrait permettre de retarder de manière significative la migration des radionucléides vers l'environnement. Enfin, les premières études relatives à la résistance du PDT à l'irradiation ont montré des résultats encourageants, notamment pour ce qui concerne les effets des rayonnements sur la dissolution du solide [30,31].

I.2. Monazite $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ et structures dérivées

La monazite, phosphate de terres rares (LnPO_4) de structure monoclinique, fait partie des matériaux les plus étudiés en tant que matrice de conditionnement des actinides. Cet intérêt, qui a débuté dans les années 40 lors du projet Manhattan, est lié à l'existence de gisements dits "monazitiques" contenant des quantités très élevées de thorium et/ou d'uranium, principalement en Inde, en Australie, ou au Brésil [32]. A titre d'exemple, des monazites issues de gisements sri-lankais et présentant des teneurs voisines de 15 % en masse de ThO_2 ont été reportées [33]. Par ailleurs, les monazites constituent la principale source de thorium de la planète. La monazite n'est pas la seule forme rencontrée dans la nature pour les phosphates d'ions lanthanides (Figure 3). Il existe d'autres structures comme la rhabdophane, phosphate hydraté essentiellement obtenu pour les ions terres rares légers (système hexagonal) et le xénotime, structure obtenue pour les ions terres rares de numéro atomique élevé (système quadratique). Ce travail s'appuyant sur la synthèse de monazites à partir de rhabdophanes préparées à "basse" température, la structure xénotime ne sera pas détaillée dans cette partie.

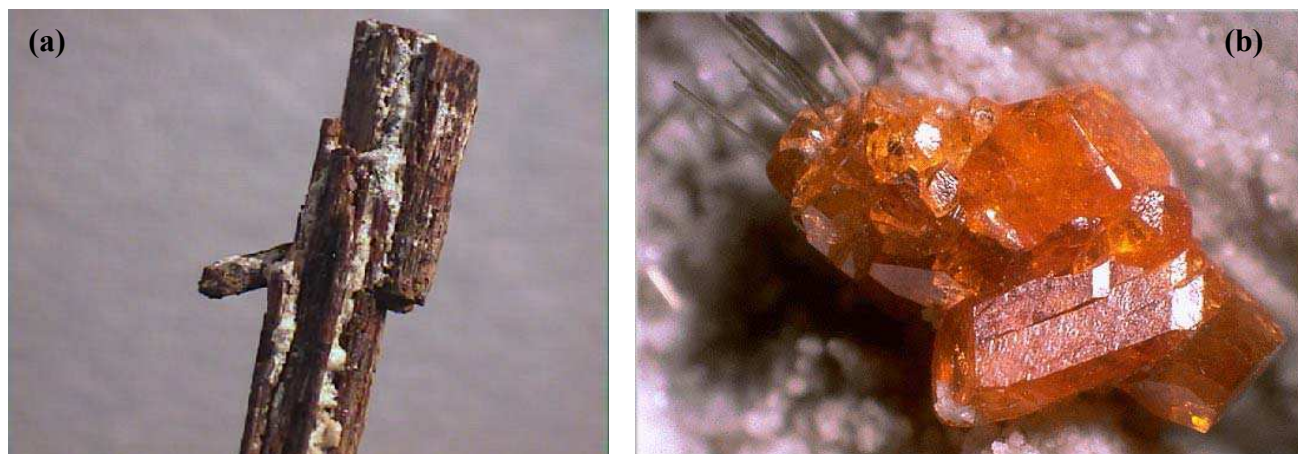


Figure 3. Photographies de minéraux $\text{LnPO}_4, 0,5\text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane, a) et LnPO_4 (monazite, b) majoritairement à base de cérium [34,35].

La rhabdophane, $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) [36], de structure hexagonale (P3_121 , $Z = 3$), correspond à un précurseur cristallisé hydraté des monazites pouvant être préparé à température peu élevée [37]. A titre d'exemple, les valeurs des paramètres de maille de $\text{LaPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ sont $a = 7,100 \text{ \AA}$ et $c = 6,494 \text{ \AA}$ soit $V = 283,50 \text{ \AA}^3$ [38]. Le cation trivalent est coordonné à 8 atomes d'oxygène pour former un polyèdre LnO_8 . L'enchaînement de ces polyèdres conduit à l'établissement de tunnels dans la structure, parallèles à l'axe c , dans lesquels se logent des molécules d'eau. Cette eau, probablement de nature zéolitique, est présente en quantité variable dans la structure : entre 0,5 et 1,5 molécules d'eau par unité formulaire [39,40].

La transformation de la rhabdophane en monazite suit, lors de la calcination, un processus en deux étapes [41]. Dans un premier temps, le solide se déshydrate entre 200°C et 250°C [42]. Cette déshydratation réversible se produit à une température dépendant de l'ion terre rare considéré : elle diminue lorsque le rayon ionique augmente. La perte de l'eau zéolitique contenue dans les canaux de la structure conduit alors à un phosphate de lanthanide anhydre, de structure rhabdophane. La transformation irréversible de cette phase en monazite s'effectue, dans un second temps, entre 500°C (La) et 900°C (Dy) et est caractérisée par l'existence d'un pic exothermique sur la courbe d'ATD [43].

La monazite cristallise dans le système monoclinique, en considérant un groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$ ($Z = 4$) [44] (Figure 4a). Comme nous l'avons vu précédemment, seuls les composés d'ions terres rares légers, du lanthane au dysprosium, cristallisent dans cette structure. Même si la structure cristalline de la monazite est connue depuis plus de cinquante ans, des études récentes menées sur des monocristaux de LaPO_4 [45,46] et de CePO_4 [46,47] ont conduit à des données plus précises. On peut reporter, à titre d'exemple, les paramètres de maille de LaPO_4 : $a = 6,8313(10) \text{ \AA}$, $b = 7,0705(9) \text{ \AA}$, $c = 6,5034(9) \text{ \AA}$, $\beta = 103,27(1)^\circ$ soit $V = 305,7(3) \text{ \AA}^3$ [46].

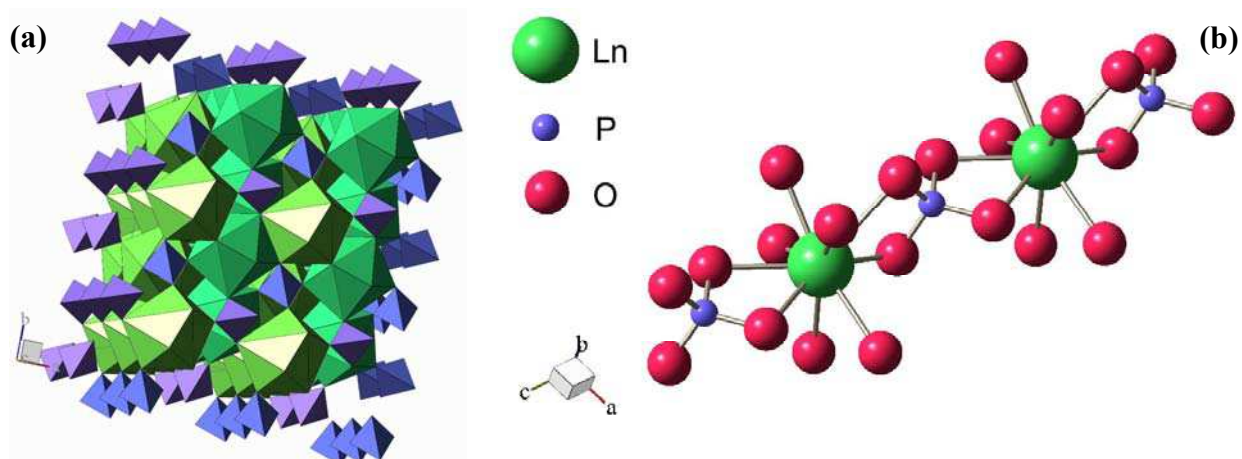


Figure 4. Structure de la monazite (a) [46] ; Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure monazite (b).

Le polyèdre de coordination du cation central (Figure 4b) montre que ce dernier est lié à cinq groupements phosphate monodendates et deux groupements phosphate bidendates, conduisant à une coordinence IX. Aucune des distances cation-oxygène n'est équivalente ce qui pourrait expliquer la capacité de la structure monazite à incorporer une grande variété de cations. Ces 9 atomes d'oxygène s'agencent autour du cation métallique suivant un tétraèdre interceptant un pentagone. Ces polyèdres LnO_9 s'enchaînent *via* des tétraèdres PO_4 , formant ainsi des chaînes infinies selon la direction [001].

Les actinides trivalents, tels que l'américium, le curium ou le plutonium (III) permettent d'obtenir une structure monazite tandis que ceci est impossible pour de grandes quantités d'actinides tétravalents (neptunium, thorium, uranium, plutonium (IV)) sans compensation de charge. En effet, s'il a été démontré que l'incorporation de thorium et d'uranium (IV) au sein de la structure monazite pouvait avoir lieu par des mécanismes lacunaires pour de faibles taux d'incorporation (inférieurs à 1 % en masse) [48], l'incorporation de quantités importantes d'éléments tétravalents, et en particulier d'actinides, nécessite la substitution couplée de deux ions lanthanides par un cation tétravalent (éventuellement un actinide) et un cation divalent (le plus souvent le calcium) selon:



Toutefois, des contraintes stériques conditionnent cette substitution [48]. En effet, celle-ci ne demeure possible que si les deux inéquations suivantes sont satisfaites :

$$1,238 \geq r_{\text{M}^{2+}}^{\text{IX}} / r_{\text{M}^{4+}}^{\text{IX}} \geq 1,082 \quad (8.)$$

$$1,216 \text{ \AA} \geq (r_{\text{M}^{2+}}^{\text{IX}} + r_{\text{M}^{4+}}^{\text{IX}}) / 2 \geq 1,100 \text{ \AA} \quad (9.)$$

Au cours de cette substitution, les atomes de calcium et d'actinide occupent les sites des atomes de lanthanide de manière aléatoire ce qui conduit à la conservation de la structure sans modification du groupe d'espace [49]. Lorsque la substitution est totale, un composé dénommé brabantite, de formule $\text{CaAn}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}, \text{U}$), est obtenu [48]. De plus, une solution solide idéale est obtenue sur tout le domaine de composition pour les systèmes binaires $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ [50] et $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ [51].

La littérature fait état de nombreuses voies de synthèse des monazites. Elles impliquent aussi bien des procédés par voie humide que par voie sèche. Nous nous limiterons ici aux méthodes ayant conduit à l'incorporation d'actinides au sein de la structure.

Les synthèses par voie sèche ont été particulièrement appliquées à la croissance de monocristaux. La méthode généralement employée consiste à porter un mélange d'oxyde de terres rares et de diphosphate de plomb (PbP_2O_7) à haute température (1300°C), ce dernier jouant le rôle de solvant à l'état de sel fondu [52]. La cristallisation du composé recherché a lieu lors de la descente en température ($975^\circ\text{C} < \theta < 1300^\circ\text{C}$). La monazite obtenue est séparée du phosphate de plomb par dissolution préférentielle de ce dernier dans l'acide nitrique à chaud. Cette technique a été employée par Kelly *et al.* pour étudier le degré d'oxydation des actinides au sein de la monazite [53]. Des composés dopés avec de l'uranium (1,7 % en masse), du neptunium (3,0 % en masse), du plutonium (6,0 % en masse), de l'américium (0,2 % en masse) et du curium (0,1 % en masse) ont ainsi été synthétisés. Les degrés d'oxydation associés à ces actinides, déterminés par spectroscopie d'absorption UV-visible ont montré que seuls le curium et l'américium étaient présents à l'état trivalent. La présence des actinides tétravalents (U, Np) sans ajout de cation divalent ne semble alors pouvoir provenir que de mécanismes lacunaires. En effet, comme nous l'avons précédemment mentionné, l'insertion d'éléments tétravalents par des mécanismes lacunaires permet d'atteindre des pourcentages massiques de dopage de l'ordre de 1% [48]. D'autres auteurs ont cependant reporté des composés en contradiction avec cette valeur limite : un solide de formule $\text{Ce}_{0,9}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ a ainsi été préparé et les paramètres de maille ont pu être déterminés [54]. On peut aussi reporter la synthèse de monazites dopées en actinides (^{238}U : 10 % en masse, ^{241}Am : 0,5 % en masse) par Boatner *et al.* [55]. Néanmoins, ces solides ont été synthétisés en milieu sel fondu (PbP_2O_7). Il est ainsi possible qu'une phase isomorphe de la monazite ait été préparée simultanément. L'existence d'une solution solide $\text{LaPO}_4\text{-PbTh}(\text{PO}_4)_2$ [56] peut en effet entraîner la formation de solides de formule générale $\text{Ln}_{1-x}\text{Pb}_{x/2}\text{An}_{x/2}(\text{PO}_4)$ susceptibles d'expliquer la présence d'actinides au degré d'oxydation (IV) dans le solide. Enfin, le plutonium constitue un cas particulier, puisqu'il peut être stabilisé à la fois sous forme tri- et tétravalente même si cette dernière forme paraît nettement moins favorisée [57-59]. Le taux d'incorporation du plutonium dans la monazite dépend alors du degré d'oxydation considéré.

Des procédés mettant en jeu des réactions solide-solide à haute température ont aussi été reportés. Le phosphate d'américium a ainsi été obtenu à partir d'un mélange de AmO_2 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ calciné à 1000°C [60]. Le phosphate de curium a été synthétisé selon le même protocole [60]. La phase monazite PuPO_4 a été préparée en utilisant une méthode similaire. Ce composé est obtenu par calcination d'un mélange de PuF_3 et de BPO_4 [58].

Une autre voie de synthèse de ce solide consiste à préparer, dans un premier temps, le diphosphate de plutonium, $\alpha\text{-PuP}_2\text{O}_7$, par réaction entre BPO_4 et PuO_2 . La monazite est alors obtenue par décomposition de $\alpha\text{-PuP}_2\text{O}_7$ [12] à haute température sous atmosphère inerte (azote) ou sous air [61].

Comme cela a été présenté précédemment, l'insertion de grandes quantités d'actinides tétravalents dans la structure "monazitique" implique l'ajout d'éléments divalents afin de former un composé de type brabantite. Des solides de formule $\text{CaAn}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$) ont pu être synthétisés en tant que phases pures par voie sèche. Le composé à base d'uranium a été obtenu par calcination, sous atmosphère inerte, d'un mélange de UO_2 , de CaCO_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [62]. Un procédé identique a permis d'obtenir une brabantite contenant du neptunium $\text{CaNp}(\text{PO}_4)_2$ ainsi qu'un solide contenant simultanément du neptunium (IV) et du plutonium (IV) : $\text{CaNp}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}(\text{PO}_4)_2$ [63]. Plus récemment, les composés à base de thorium ont été préparés à partir d'un mélange d'oxyde d'actinide, de CaHPO_4 , $2 \text{H}_2\text{O}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [64]. En revanche, la brabantite $\text{CaPu}(\text{PO}_4)_2$ n'a pas pu être synthétisée à ce jour, probablement en raison de la réduction du plutonium au degré d'oxydation (III), qui conduit alors à la formation de monazite PuPO_4 [63].

Comme dans le cas du PDT, les synthèses par voie humide reposent souvent sur la précipitation à température peu élevée d'un précurseur de la phase monazite, le plus souvent une rhabdophane. Toutefois, certaines méthodes font aussi intervenir la précipitation d'un précurseur amorphe. Dans tous les cas, la phase monazite est obtenue après traitement thermique à haute température ($\theta > 700^\circ\text{C}$).

Les procédés de précipitation permettent aussi l'insertion d'actinides dans la structure de la monazite. Ainsi, Aloy *et al.* ont reporté la synthèse de monazites contenant des quantités pondérables d'américium en précipitant les rhabdophanes correspondantes à partir d'un mélange de lanthane et d'américium en milieu nitrique et d'acide phosphorique [65]. La synthèse de monazites contenant uniquement un actinide trivalent a aussi été reportée. La phase AmPO_4 a été obtenue à partir de la rhabdophane $\text{AmPO}_4, 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [60]. De la même manière, des synthèses de monazites à base de curium [66], de berkélium, de californium ou d'einsteinium ont été reportées dans la littérature [67].

Si les procédés de synthèse par voie sèche rendent impossible la préparation d'une monazite contenant de l'uranium (III) en raison des difficultés de stabilisation de ce radioélément à ce degré d'oxydation en milieu phosphorique, il semble que les synthèses par voie humide en milieu anoxique le permettent. En effet, le composé UPO_4 semble avoir été préparé à partir d'un mélange de Na_3PO_4 et d'uranium (III) dans l'acide formique [68]. De par sa couleur marron, le solide obtenu après calcination pourrait contenir de l'uranium (III).

Diverses méthodes de synthèse de PuPO_4 ont été développées à partir d'ions en solution [69]. La plupart d'entre elles requièrent la précipitation préalable de la rhabdophane $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ à faible température ($75^\circ\text{C} < \theta < 90^\circ\text{C}$), soit à partir d'un mélange de solution de plutonium (III) en milieu sulfurique et d'acide phosphorique [18], soit à partir d'un mélange de PuCl_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [59]. Dans les deux cas, un précipité de couleur bleue est obtenu. Sa calcination à 950°C conduit à un solide présentant la structure monazite recherchée. La monazite PuPO_4 peut aussi être préparée par décomposition d'un oxalatophosphate de plutonium [59]. Pour cela, un mélange de plutonium (IV) en solution phosphorique, d'acide oxalique et d'acide phosphorique est porté entre 80 et 100°C pendant plusieurs heures. Le solide rose obtenu, dont la couleur témoigne de la présence de plutonium tétravalent en milieu phosphorique, se décompose progressivement en PuPO_4 (de couleur bleue) lors de sa calcination sous air à 950°C .

Le mode de synthèse des monazites développé au cours de ce travail repose sur un procédé par voie humide proche de ceux décrits précédemment. Il sera détaillé dans le chapitre V de ce manuscrit, lors de l'élaboration de matériaux composites à base de PDTU et de monazites. Cette méthode, qui a permis d'obtenir des solides tels que $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ et $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$, pourrait être appliquée à la synthèse de monazites contenant des actinides trivalents [70].

En revanche, la synthèse de brabantites par voie humide apparaît nettement plus délicate. En effet, les tentatives de synthèses de $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ ou des solutions solides $\text{La}_{1-2x}\text{U}_x\text{CaPO}_4$ ont très souvent conduit à des systèmes polyphasés. Podor *et al.* [50] ont employé un mélange de UO_2 , de CaO , de $\text{La}(\text{OH})_3$ et de H_3PO_4 . Après traitement du mélange dans des conditions hydrothermales (780°C , 200 MPa), en présence d'un tampon Ni/NiO pour contrôler la fugacité en dioxygène et éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle, le système polyphasé préparé était toujours constitué de phosphate-triphosphate d'uranium (IV) : $\text{U}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{PO}_4)$ [23] (précédemment mentionné dans la littérature comme $\beta\text{-UP}_2\text{O}_7$), en tant que phase minoritaire [50]. La même observation a été effectuée lors de tentatives de synthèse du pôle pur $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ [71].

Les différents composés à base d'actinides de structure monazite ou rhabdophane répertoriés dans la littérature sont rassemblés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Principaux composés à base d'actinides de structure rhabdophane, monazite et brabantite répertoriés dans la littérature.

<i>Rhabdophanes</i>	<i>Références</i>
PuPO ₄ , 0,5 H ₂ O	18,59
AmPO ₄ , 0,5 H ₂ O	60
CmPO ₄ , 0,5 H ₂ O	66
M ^{III} PO ₄ , 0,5 H ₂ O (M ^{III} = Bk, Cf, Es)*	67
<i>Monazites</i>	<i>Références</i>
UPO ₄	68
PuPO ₄	58,59,69
AmPO ₄	60
CmPO ₄	60
<i>Brabantites</i>	<i>Références</i>
Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄	48,49,64
Ca _{0,5} U _{0,5} PO ₄	62,64
Ca _{0,5} Np _{0,5} PO ₄	63
Ca _{0,5} Np _{0,7} Pu _{0,3} PO ₄	63

* Mise en évidence indirecte

D'une manière générale, les échantillons de structure monazite présentent une aptitude au frittage naturel moins bonne que celle du PDT. En effet, la densité de pastilles de LaPO₄ obtenues par pastillage uniaxial n'excède pas 95 % de la valeur calculée après traitement thermique à 1400°C [72]. Néanmoins, des valeurs plus élevées (98 à 99 %) peuvent être atteintes grâce à des procédés basés sur un pressage uniaxial à chaud [55].

Peu de résultats relatifs à la résistance des monazites à l'altération par des solutions aqueuses sont disponibles dans la littérature. Boatner *et al.* ont étudié la dissolution de cristaux de LaPO₄: ²⁴¹Am (contenant 0,5 % en masse de Am₂O₃) dans l'eau distillée à 200°C et 250 psi (soit environ 1,7 MPa) [55]. Les vitesses de dissolution mesurées apparaissent alors près de 300 fois inférieures à celles déterminées pour les verres borosilicatés. Plus récemment, Oelkers *et al.* ont effectué une étude de la dissolution de monazites naturelles en fonction de la température (50 à 230°C) et du pH (1,5 à 10). Les taux de dissolution normalisés sont compris entre 4.10⁻¹⁸ et 3.10⁻¹⁶ mol.cm⁻².s⁻¹ (soit entre 8.10⁻⁷ et 6.10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹) à 70°C [73]. De plus, le contrôle de la concentration en ions terres rares dans la solution est assuré par la précipitation de phases néoformées peu solubles lorsque la saturation du lixiviat est atteinte [74,75]. La monazite présente donc une bonne durabilité chimique. En outre, elle possède une forte résistance à l'irradiation puisque les monazites naturelles, même fortement chargées en thorium ou en uranium, présentent le plus souvent un haut degré de cristallinité [76]. Par ailleurs, les défauts créés lors de l'irradiation peuvent être "auto-guérés" sous faisceau d'ions ou éliminés par recuit thermique à faible température (230°C) [77]. Cette forte résistance à l'irradiation semble due à la présence de liaisons covalentes P-O : en effet, le zircon (ZrSiO₄),

possédant pourtant une structure voisine de celle de la monazite, apparaît nettement moins résistant sous irradiation [77].

L'analyse des résultats reportés dans la littérature montre que le Phosphate-Diphosphate de Thorium et la monazite peuvent incorporer des quantités significatives d'actinides au sein de leur structure cristalline. Les actinides trivalents forment, du plutonium à l'einsteinium, des composés de structure monazite et/ou rhabdophane tandis que les actinides tétravalents tels que l'uranium, le thorium et le neptunium conduisent par substitution couplée à la formation de brabantites. Bien qu'une phase de type "phosphate-diphosphate" ne soit obtenue que pour le thorium, il est possible d'introduire les actinides tétravalents en quantités substantielles (jusqu'à 75 % en mole pour l'uranium (IV), 52 % pour le neptunium (IV) et 41 % pour le plutonium (IV)) dans le PDT sous forme de solutions solides $Th_{4-x}An_x^{IV}(PO_4)_4P_2O_7$. En revanche, l'incorporation d'actinides trivalents (^{241}Am , ^{244}Cm) via l'établissement de lacunes est limitée à moins de 0,1 % en mole. Par ailleurs, le PDT et la monazite présentent une assez bonne aptitude au frittage ainsi qu'une résistance importante à l'altération par des solutions aqueuses et à l'irradiation, propriétés requises dans l'optique d'un stockage de radionucléides en formation géologique profonde.

Références bibliographiques

- [1] N. Dacheux, dans : "*Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-95.04, **1995**.
- [2] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *J. Solid St. Chem.*, 121, 467, **1996**.
- [3] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiokhimiya*, 43, 16, **2001**.
- [4] J. Shankar, P.G. Khubchandani, *Anal. Chem.*, 29, 1375, **1957**.
- [5] A. Burdese, M. Borlera, *Ann. Chim. Roma*, 53, 344, **1963**.
- [6] K.R. Laud, F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 296, **1971**.
- [7] I.V. Tananaev, I.A. Rozanov, E.N. Beresnev, *Inorg. Mater. (USSR)*, 12, 748, **1976**.
- [8] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [9] E. Pichot, J. Emery, M. Quarton, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 36, 1347, **2001**.
- [10] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [11] B. Goffé, E. Janots, F. Brunet, C. Poinssot, *C. R. Acad. Sci. Paris Geoscience*, 334, 1047, **2002**.
- [12] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [13] N. Dacheux, R. Podor, B. Chassigneux, V. Brandel, M. Genet, *J. All. Comp.*, 271-273, 236, **1998**.
- [14] N. Dacheux, A.C. Thomas, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 257, 108, **1998**.
- [15] J. Rousselle, dans : "*Etude de la formation du PDT en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04.03, **2004**.
- [16] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, K. Bak, C. Berthier, *New J. Chem.*, 20, 301, **1996**.
- [17] F. Nectoux, A. Tabuteau, *Radiochem. Radioanal. Let.*, 49, 43, **1981**.
- [18] J.M. Cleveland dans : "*The chemistry of plutonium*", Gordon and Breach science publishers, New-York, **1970**.
- [19] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid St. Chem.*, sous presse, **2004**.
- [20] K.H. König, E. Meyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1153, **1966**.
- [21] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00.09, **2000**.
- [22] N. Dacheux, dans : "*Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides*", Habilitation à Diriger des Recherches de l'université Paris-Sud-11, IPNO-T-02.03, **2002**.
- [23] R. Podor, M. François, N. Dacheux, *J. Solid St. Chem.*, 172, 66, **2003**.
- [24] L. Marchin, J.C. Trombe, M. Verelst, *Mat. Res. Bull.*, 39, 1973, **2004**.
- [25] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid St. Chem.*, 159, 139, **2001**.
- [26] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, **2002**.
- [27] S. Launay, G. Wallez, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 13, 2833, **2001**.
- [28] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 281, 91, **2000**.

- [29] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**.
- [30] E. Pichot, N. Dacheux, J. Emery, J. Chaumont, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 289, 219, **2001**.
- [31] C. Tamain, *communication privée*, Thèse de l'Université Paris-Sud-11 (en cours), **2004**.
- [32] L.A. Boatner, dans : "Review in mineralogy and chemistry", 48, 87, **2002**.
- [33] T. Kato, *Miner. J. (Jpn)*, 2, 224, **1958**.
- [34] Site internet : <http://mineral.galleries.com>
- [35] Site internet : <http://www.webmineral.com>, © Lou Perloff
- [36] A. Hezel, S.D. Ross, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2085, **1967**.
- [37] R.C.L. Mooney, *Acta Cryst.*, 3, 337, **1950**.
- [38] P. Morgan, *Inorg. Chem.*, 33, 186, **1994**.
- [39] S. Lucas, dans : "Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques", Thèse de l'Université de Limoges, n°12, **2003**.
- [40] B. Glorieux, M. Matecki, F. Fayon, J.P. Coutures, S. Palau, A. Douy, G. Peraudeau, *J. Nucl. Mater.*, 326, 156, **2004**.
- [41] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assolant, G. Leroy, *J. Solid St. Chem.*, 177, 1312, **2004**.
- [42] I. Horváth, A. Bondar, L.P. Mezentsseva, *J. Therm. Analysis*, 33, 755, **1988**.
- [43] R.G. Jonasson, E.R. Vance, *Thermochim. Acta*, 108, 65, **1986**.
- [44] R.C.L. Mooney, *J. Chem. Phys.*, 16, 1003, **1948**.
- [45] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta*, 95, 231, **1984**.
- [46] Y.X. Ni, J.M. Hugues, A.N. Mariano, *Am. Mineral.*, 80, 21, **1995**.
- [47] G.W. Beall, L.A. Boatner, D.F. Mullica, W.O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 101, **1981**.
- [48] R. Podor, dans : "Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères", Thèse de l'Université de Nancy I, n°450, **1994**.
- [49] J.M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**.
- [50] R. Podor, M. Cuney, C.N. Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**.
- [51] R. Podor, M. Cuney, *Am. Miner.*, 82, 765, **1997**.
- [52] R.S. Feigelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 257, **1964**.
- [53] K.L. Kelly, G.W. Beall, J.P. Young, L.A. Boatner, dans : "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Eds. J.G. Moore, New York, Vol. 3, 189, **1981**.
- [54] D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, G.A. Wilson, *Lanthanide and Actinide Res.*, 3, 51, **1989**.
- [55] L.A. Boatner, G.W. Beall, M.M. Abraham, C.B. Finch, P.G. Hurray, M. Rappaz, dans : "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Eds. C.J.M. Northrup Jr., New York, Vol. 2, 289, **1980**.
- [56] J.M. Montel, J.L. Devidal, *EUG XI, Symposium PCM6*, Cambridge Publication, 680, **2001**.
- [57] G.T. Seaborg, dans : "Plutonium Chemistry", W.T. Carnall & G.R. Choppin Eds., ACS, Washington, **1983**.
- [58] C.E. Bamberger, R.G. Haire, H.E. Hellwege, G.M. Begun, *J. Less Common Met.*, 97, 349, **1984**.
- [59] C.W. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6347, **1957**.
- [60] C. Keller, K.H. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1253, **1965**.
- [61] C.E. Bamberger, G.M. Begun, J. Brynestad, J.F. Land, *Radiochim. Acta*, 31, 57, **1982**.

- [62] J.G. Pepin, E.R. Vance, G.J. McCarthy, *Mat. Res. Bull.*, 16, 627, **1981**.
- [63] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, C. Musikas, *J. Mat. Sc. Let.*, 7, 1315, **1988**.
- [64] O. Terra, *communication privée*, Thèse de l'Université Paris-Sud-11 (en cours), **2004**.
- [65] A.S. Aloy, E.N. Kovarskaya, T.I. Koltsova, S.E. Samoylov, dans : "*Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*", ASME, **2001**.
- [66] F. Weigel, H. Haury, *Radiochem. Acta*, 4, 327, **1965**.
- [67] D.E. Hobart, G.M. Begun, R.G. Haire, H.E. Hellwege, *J. Raman Spectro.*, 14-1, 59, **1983**.
- [68] J. Drozdzyński, *Inorg. Chim. Acta*, 32, L83, **1979**.
- [69] R. Könings, *communication privée*, **2004**.
- [70] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [71] T. Muto, R. Merowitz, A.M. Pommer, T. Murano, *J. Am. Mineral.*, 44, 633, **1959**.
- [72] D. Bregiroux, *communication privée*, Thèse de l'Université de Limoges (en cours), **2003**.
- [73] E. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, **2002**.
- [74] X. Liu, R.H. Byrne, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1625, **1997**.
- [75] F. Poitrasson, E. Oelkers, J. Schott, J.M. Montel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2207, **2004**.
- [76] R.C. Ewing, R.F. Haaker, *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 51, **1980**.
- [77] A. Meldrum, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Nucl. Instrum. Methods*, 116, 220, **1996**.

CHAPITRE II :
*Synthèse du PHPTH et des solutions
solides associées*

II. Synthèse du PHPTH et des solutions solides associées

II.1. Rappel du procédé d'évaporation directe

Parmi les synthèses par voie humide, la méthode de préparation des solutions solides de Phosphate-Diphosphate de Thorium et d'Uranium (IV) la plus souvent reportée dans la littérature repose sur un procédé d'évaporation directe [1,2]. Une solution d'acide phosphorique (environ 5M) est ajoutée à un mélange de solutions concentrées de thorium (0,6M) et d'uranium (IV) (1M) en milieu chlorhydrique. Le gel initialement formé lors du mélange des réactifs est placé sur un banc de sable ($\theta = 150^{\circ}\text{C}$) jusqu'à l'obtention d'un résidu à sec généralement amorphe. Les solutions solides de PDTU sont alors obtenues à la suite d'un traitement thermique constitué de deux étapes. La poudre est tout d'abord calcinée à 400°C de manière à éliminer l'ensemble des matières volatiles issues de la synthèse (HCl , H_2O , ...) puis à 1250°C durant 10 à 12 heures pour parfaire la cristallisation du solide. L'ensemble de ces opérations est réalisé sous atmosphère inerte (argon) pour empêcher l'oxydation de l'uranium tétravalent en ion uranyle. Néanmoins, l'examen par MASE des solides préparés par cette méthode a révélé des variations significatives du rapport molaire $\text{U}/(\text{U}+\text{Th})$. Cette hétérogénéité de composition est probablement liée, en partie, aux intermédiaires réactionnels présents pour des températures inférieures à 1250°C [1-3]. Afin de préparer des échantillons de meilleure homogénéité en terme de répartition des cations dans le solide, une nouvelle voie de synthèse basée sur l'obtention d'un précurseur cristallisé à basse température ($90\text{-}160^{\circ}\text{C}$) a été développée. Dans un premier temps, la synthèse du Phosphate-HydrogénoPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH) en tant que précurseur du PDT a été entreprise. Le protocole expérimental mis au point a ensuite été appliqué à la préparation des solutions solides de PDTU. Dans ce cadre, des composés isotypes du PHPTH ont aussi été préparés.

II.2. Synthèse du Phosphate HydrogénoPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH) par précipitation

Le Phosphate-HydrogénoPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH), de formule $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (paragraphe III.1.), a été préparé par voie humide en système clos, indifféremment sur banc de sable ou en bombe calorimétrique dans des conditions hydrothermales [4]. Ces méthodes reposent sur la précipitation du composé à partir d'un mélange de solutions acides contenant le cation (en milieu nitrique ou chlorhydrique) et d'acide phosphorique.

Les réactifs sont introduits dans un rapport molaire $\text{Th}/\text{PO}_4 = 2/3$ de manière à respecter la stœchiométrie du produit final escompté. La solution contenant le thorium est préalablement introduite dans un récipient de Téflon puis l'acide phosphorique est ajouté

goutte à goutte. Un excès d'acide phosphorique de l'ordre de 2 % en mole est systématiquement introduit afin d'assurer la précipitation quantitative du cation avec les ions phosphate. Cette opération peut conduire, selon l'acidité du milieu et les concentrations initiales des réactifs en solution, à la formation d'un gel plus ou moins opaque [5]. Le nombre important de paramètres contrôlant la formation de ce gel n'a pas permis d'en déterminer les conditions précises de préparation au cours de ce travail. Néanmoins, d'après la littérature, ce gel peut être constitué, dans les conditions expérimentales retenues, de complexes phosphoriques hydrolysés tels que $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4), 5 \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ et $[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4), 4 \text{H}_2\text{O}]^+$ [6]. La formation de ce gel ne paraît pas influencer la nature du solide final préparé mais en modifie très certainement la morphologie. Enfin, le mélange réactionnel est placé, en système clos, sur un banc de sable (90-160°C) pour une durée variant de quelques heures à plusieurs jours.

Dans le cas de synthèses par voie dite "hydrothermale", le mélange réactionnel est introduit dans un pot de Téflon, lui-même placé dans une bombe calorimétrique et remisé dans une étuve à 160°C durant un à deux mois [7]. Ce dispositif permet de réaliser la synthèse à une pression pouvant atteindre 200 bars. Le principal avantage de ce procédé est de fournir des solides souvent mieux cristallisés et présentant une taille moyenne de grains supérieure à celle de la poudre obtenue par d'autres voies humides "classiques" telles que l'évaporation directe des solutions. Cela se traduit par une surface spécifique sensiblement plus faible (environ $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) que dans le cas d'une synthèse sur banc de sable (environ $12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Dans les deux cas, le précipité obtenu est séparé de la phase liquide par centrifugation ($3000\text{-}4000 \text{ tours.min}^{-1}$), lavé au moyen d'eau distillée puis d'éthanol de manière à éliminer les traces résiduelles d'acide, puis finalement séché. La réaction globale de précipitation du PHPTH peut alors s'écrire :



Le Phosphate-Diphosphate de Thorium est ensuite obtenu à la suite d'un traitement thermique en deux étapes. Le solide est tout d'abord calciné à 400°C de manière à éliminer l'eau puis à 1250°C pour assurer la cristallisation du composé recherché. Le schéma réactionnel menant du PHPTH au PDT sera discuté par la suite (paragraphe III.2.).

De manière à optimiser la synthèse du PHPTH (cristallinité, vitesse et rendement de précipitation), la précipitation a été suivie de manière qualitative en considérant plusieurs températures et durées de traitement thermique. L'ensemble des observations effectuées entre 120°C et 170°C lors des premières heures de traitement est reporté dans le Tableau 7.

Tableau 7. Influence de la durée et de la température de synthèse sur la précipitation du PHPTH *.

Temps (min.)	15	30	60	75	90	150	210	450
120°C	+	+	+	+	+	+	+	p
130°C	+	+	+++	++++	++++	p	p	p
140°C	+	++	+++	++++	++++	p	p	p
150°C	+	++	++++	p	p	p	p	p
160°C	+	++	p	p	p	p	p	p
170°C	+	++	p	p	p	p	p	p

* aucune modification par rapport au mélange réactionnel initial n'a été observée entre 0 et 15 minutes ;

+: gel transparent ;

++ : début de précipitation au sein du gel, apparition de zones opaques ;

+++ : amorce de précipitation, apparition de zones de couleur blanche ;

++++ : transformation significative du gel en précipité de couleur blanche ;

p : formation d'un précipité de couleur blanche.

Pour toutes les conditions expérimentales explorées, le mélange initial n'a jamais donné lieu à la formation immédiate d'un gel à température ambiante. Néanmoins, sa formation a été constatée pour l'ensemble des mélanges peu après le début du chauffage. La transformation du gel en précipité est très progressive. L'apparition de zones opaques au sein du gel translucide semble traduire un phénomène de nucléation conduisant à la formation des premiers cristaux de PHPTH. Cette cristallisation s'accompagne d'une déshydratation partielle du gel au cours de laquelle les ions phosphate responsables de la gélification se transforment en acide phosphorique, peu complexant vis-à-vis du thorium. Cela se traduit par une destructuration du gel conduisant à une phase liquide contenant le précipité de PHPTH [5].

Ce processus a été observé quelle que soit la température considérée. Néanmoins, la température joue un rôle prépondérant sur la cinétique de précipitation, celle-ci ayant lieu d'autant plus rapidement que la température du milieu est élevée. Dans nos conditions expérimentales, un précipité cristallisé est généralement obtenu après 30 à 90 minutes de traitement thermique entre 120°C et 170°C. En dessous de 130°C, l'influence de la température de traitement thermique est particulièrement sensible puisque la durée nécessaire à l'obtention d'un solide cristallisé est multipliée par trois entre 120°C et 130°C (augmentation de 150 à 450 minutes).

Des expériences complémentaires ont montré que la précipitation du PHPTH est possible pour des températures plus faibles en considérant une durée de traitement thermique plus importante. Ainsi, un solide parfaitement cristallisé peut être préparé après une semaine de traitement thermique à 90°C. Cette température paraît correspondre à la température limite inférieure à partir de laquelle le PHPTH peut être préparé. En effet, les expériences menées à

70°C n'ont pas permis d'observer de précipitation, y compris pour des durées de traitement thermique plus importantes (parfois supérieures à 1 mois), le gel initialement formé après mélange des réactifs paraissant stable dans ces conditions expérimentales.

A l'inverse, la température limite supérieure garantissant la précipitation du PHPTH a été évaluée à 170°C. Au-delà, un système polyphasé est systématiquement obtenu. Celui-ci est formé de PHPTH et d'une phase non encore identifiée à ce jour. La synthèse du PHPTH en tant que phase pure est donc possible sur un intervalle de température s'étalant de 90°C à 160°C.

L'effet de la température et de la durée du traitement thermique sur la cristallinité du composé obtenu a été étudié par l'analyse de la largeur à mi-hauteur des raies observées sur le diagramme de diffraction des rayons X par la poudre (Figure 6). Dans ce but, une valeur moyenne des largeurs à mi-hauteur des 8 principales raies de diffraction du PHPTH a été déterminée. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 8 tandis que la variation de la largeur moyenne à mi-hauteur pour différentes températures est reportée dans la Figure 5.

Tableau 8. Largeurs de raies à mi-hauteur (°) déterminées à partir du diagramme de diffraction du PHPTH.

Durée	θ	13,86°	16,58°	18,18°	18,78°	22,18°	24,98°	25,36°	29,56°	Moyenne
3h30	130°C	0,158	0,210	0,207	0,179	0,200	0,191	0,156	0,195	0,187 ± 0,021
	150°C	0,168	0,188	0,186	0,167	0,187	0,185	0,141	0,170	0,174 ± 0,016
	160°C	0,158	0,191	0,179	0,160	0,188	0,191	0,141	0,162	0,171 ± 0,019
7h	130°C	0,133	0,191	0,154	0,156	0,206	0,199	0,154	0,173	0,171 ± 0,026
	150°C	0,137	0,181	0,183	0,144	0,197	0,179	0,145	0,169	0,167 ± 0,022
	160°C	0,128	0,159	0,139	0,143	0,180	0,172	0,157	0,178	0,157 ± 0,019

Il apparaît que l'état de cristallisation du solide est nettement amélioré par une augmentation, d'une part, de la température et, d'autre part, de la durée de chauffage. En effet, la diminution de la largeur des raies à mi-hauteur peut être corrélée à l'augmentation de la taille des domaines cohérents au sein du solide. Néanmoins, la prolongation du chauffage au-delà de 24 heures conduit à une modification de la morphologie du précipité (paragraphe III.1.5.) et à une altération de l'état de cristallisation du solide.

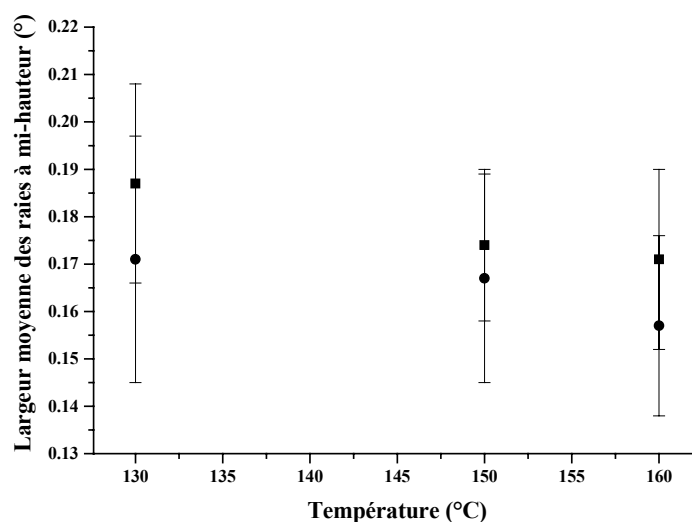


Figure 5. Variation de la largeur moyenne des raies à mi-hauteur avec la température pour plusieurs durées de traitement : 3h30 (■) et 7h00 (●).

Quelles que soient les conditions opératoires retenues, le solide précipité est très bien cristallisé. De plus, son diagramme de diffraction des rayons X (Figure 6) correspond en tous points à celui reporté dans la littérature pour $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7,8].

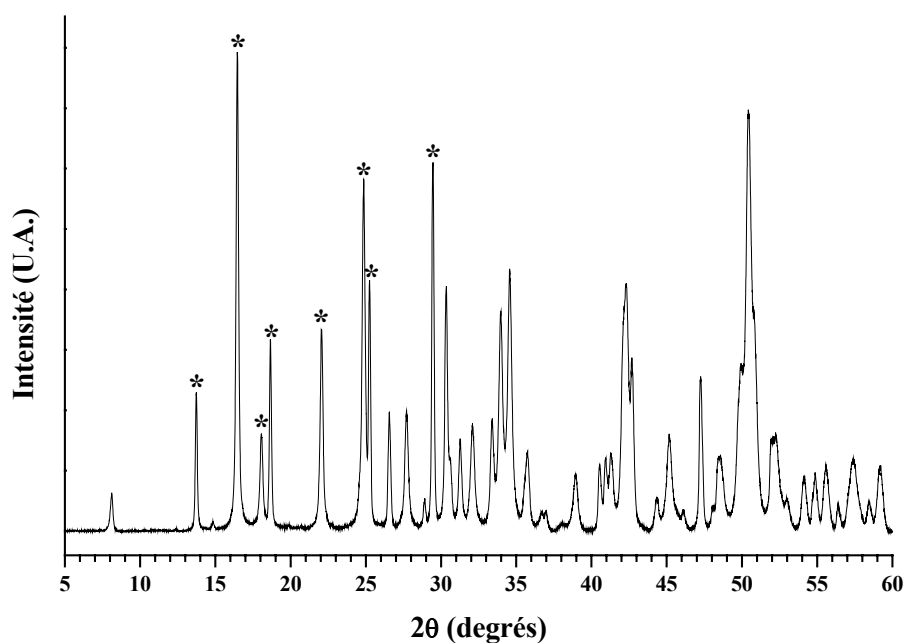


Figure 6. Diagramme de diffraction des rayons X du PHPTH ($\theta = 160^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}30$). Les raies indiquées par une astérisque ont été prises en compte lors du calcul de la largeur moyenne des raies à mi-hauteur.

Un procédé de synthèse semblable au précédent a été développé en procédant à une précipitation en milieu basique. Dans ces conditions, les réactifs sont toujours introduits dans le rapport stœchiométrique $\text{Th}/\text{PO}_4 = 2/3$ et la solution contenant les cations est ajoutée à un mélange d'une solution concentrée d'ammoniaque et de dihydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Le précipité rapidement obtenu est placé, en système clos, sur un banc de sable ($\theta = 150^\circ\text{C}$) durant plusieurs jours. Après séparation du surnageant puis lavage, le précipité apparaît largement amorphe. Il a été identifié comme un hydrate mal défini du Phosphate-Hydrogénophosphate de Thorium : $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), n \text{ H}_2\text{O}$ ($n = 3-7$) [9,10]. Dans ces conditions, la précipitation du précurseur en milieu basique peut s'écrire :

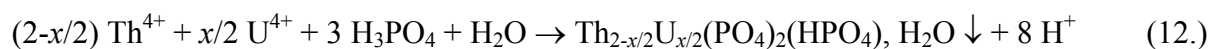


Bien que sa préparation soit difficilement envisageable en milieu nucléarisé du fait des effluents générés, l'avantage du solide obtenu réside dans sa surface spécifique très élevée (comprise entre 100 et 150 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [9]), *a priori* favorable au frittage. Néanmoins, aucune amélioration significative de la densification des échantillons frittés de PDT préparés par cette voie n'a encore été observée [11].

II.3. Synthèse des solutions solides de PHPTUH

La majorité des solutions solides de PDTU étudiées lors de ce travail a été préparée à partir de solutions solides de Phosphate-HydrogéoPhosphate de Thorium et d'Uranium (IV) Hydraté (PHPTUH), de formule $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), \text{H}_2\text{O}$, selon un protocole expérimental similaire à celui décrit pour le PHPTH.

Les réactifs sont toujours introduits en proportions stœchiométriques, c'est à dire dans un rapport molaire $(\text{Th}+\text{U})/\text{PO}_4 = 2/3$, le rapport Th/U variant selon la composition désirée. De manière à éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle, celui-ci est introduit à partir d'un milieu chlorhydrique. La réaction globale de précipitation des solutions solides de PHPTUH peut alors s'écrire :



Les solutions solides de PDTU sont, par la suite, obtenues par traitement thermique des précurseurs hydratés quel que soit leur état cristallin initial. Cette calcination à haute température ($1000 < \theta < 1250^\circ\text{C}$) est entreprise sous atmosphère inerte (généralement argon) de manière à éviter l'oxydation de l'uranium tétravalent en ion moléculaire uranyle. Le mécanisme de transformation des solutions solides de PHPTUH en PDTU sera discuté, par la suite, dans ce manuscrit (chapitre III.5.).

II.4. Synthèse des composés isotypes du PHPTH

Le diagramme présenté sur la Figure 7 montre qu'il a été possible d'obtenir un solide analogue du PHPTH contenant uniquement de l'uranium tétravalent : le Phosphate-HydrogénoPhosphate d'Uranium (IV) Hydraté, dénommé PHPUH [12]. Celui-ci a été préparé par précipitation en milieu chlorhydrique suivant les protocoles décrits précédemment. Peu de changements ont été notés par rapport aux observations reportées pour le PHPTH ou pour les solutions solides de PHPTUH. Il semble néanmoins que l'oxydation de l'uranium (IV) soit légèrement plus importante que dans le cas du PHPTUH, contribuant ainsi à une diminution du rendement de la synthèse. Ce phénomène d'oxydation pourrait toutefois être limité par l'ajout d'un agent anti-oxydant tel que l'hydrazine [13]. L'existence d'une solution solide continue entre le PHPTH et le PHPUH sera démontrée par la suite (paragraphe III.4.).

Un autre composé isotype du PHPTH a été préparé à partir de cérium tétravalent [12]. Le cérium (IV) étant peu stable dans nos conditions expérimentales (du fait de sa réduction en cérium (III)), le protocole de synthèse a été modifié de façon à préparer le Phosphate-HydrogénoPhosphate de Cérium (IV) Hydraté, ou PHPCeH, en tant que phase pure. En effet, la présence de Ce (III) conduit systématiquement à la formation de monazite CePO_4 dans nos conditions opératoires. Le cérium (IV) a donc été introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'un sel de nitrate d'ammonium et de cérium : $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ce solide est dissous dans un mélange d'acides phosphorique et nitrique, les réactifs étant toujours introduits dans les proportions stœchiométriques du solide recherché. Le traitement thermique du mélange réactionnel et la séparation du précipité obtenu sont identiques à ceux précédemment décrits pour les autres solides. Dans ces conditions, le cérium reste bien à l'état tétravalent.

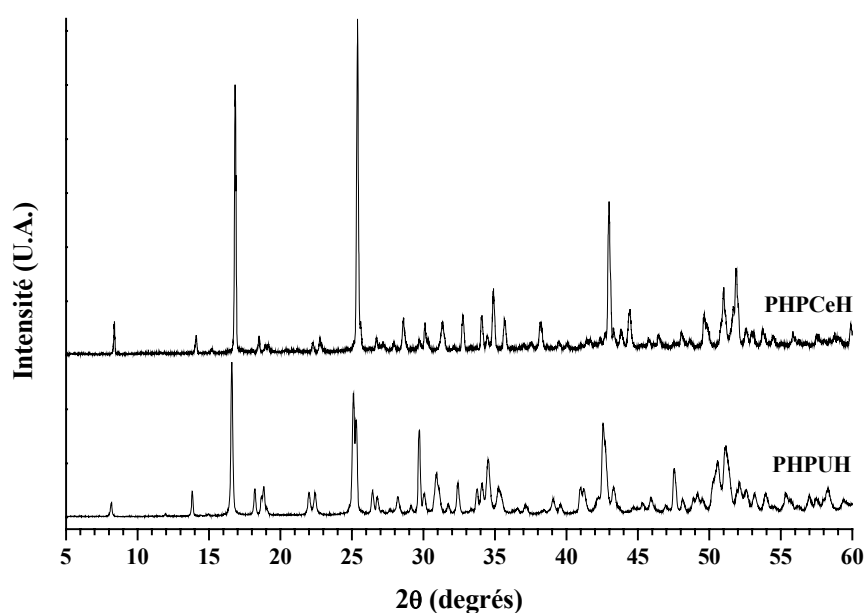


Figure 7. Diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre des solides PHPMH ($M = \text{Ce}, \text{U}$) isotypes du PHPTH.

De manière à développer une nouvelle méthode de préparation du PDT mettant en œuvre un précurseur cristallisé à basse température, la synthèse du PHPTH a été entreprise. Ce dernier est obtenu à partir d'un mélange de thorium en solution acide (milieu chlorhydrique ou nitrique) et d'acide phosphorique dans la stoechiométrie de la phase recherchée, traité sur banc de sable ($\theta = 90 - 170^{\circ}\text{C}$) ou en bombe calorimétrique ($\theta = 160^{\circ}\text{C}$), en conditions hydrothermales. L'étude de plusieurs conditions expérimentales (durée, température) a permis d'optimiser la synthèse du PHPTH en termes de cristallinité, de vitesse et de rendement de précipitation : dans ces conditions, un composé parfaitement cristallisé a été obtenu à 160°C après 3 à 4 heures de traitement thermique. Pour des températures inférieures, la durée de maturation nécessaire à l'obtention d'un solide cristallisé apparaît plus importante et conduit à des précipités présentant une largeur à mi-hauteur moyenne des raies de diffraction légèrement supérieure à celle obtenue à 160°C . Par ailleurs, lors des synthèses entreprises au-delà de 170°C , un système polyphasé a été obtenu.

Cette méthode de préparation a été appliquée avec succès aux solutions solides de PHPTUH. Dans ce cas, les cations sont introduits sous forme de solution acide en milieu chlorhydrique de manière à éviter l'oxydation de l'uranium (IV). Selon ce procédé, un composé isotype du PHPTH à base d'uranium (IV), dénommé PHPUH, a été préparé. Enfin, le composé à base de cérium (IV) a été obtenu à partir du mélange d'acide phosphorique et de nitrate d'ammonium et de cérium.

Références bibliographiques

- [1] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [2] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00.09, **2000**.
- [3] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [4] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, **2004**.
- [5] V. Brandel, G. Iroulart, E. Simoni, M. Genet, *New J. Chem.*, 14, 113, **1990**.
- [6] V. Brandel, M. Genet, R. Guillaumont, *New J. Chem.*, 13, 473, **1989**.
- [7] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid St. Chem.*, 159, 139, **2001**.
- [8] M.A. Salvadó, J.R. Garcia, *communication privée*, **2004**.
- [9] V. Brandel, N. Dacheux, E. Pichot, M. Genet, *Chem. Mater.*, 10, 345, **1998**.
- [10] E. Pichot, dans : "*Le PDT, matrice pour le conditionnement des déchets radioactifs : immobilisation de radionucléides ; comportement sous irradiation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-99.02, **2004**.
- [11] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, **2002**.
- [12] V. Brandel, N. Clavier, N. Dacheux, *J. Solid St. Chem.*, soumis, **2004**.
- [13] J. Rousselle, dans : "*Etude de la formation du PDT en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04.03, **2004**.

CHAPITRE III :
*Caractérisation du PHPTH et des
solutions solides associées*

III. Caractérisation du PHPTH et des solutions solides associées

III.1. Phosphate-Hydrogénophosphate de Thorium Hydraté (PHPTH)

III.1.1. Diffraction des rayons X par la poudre

L'indexation des raies de diffraction des rayons X par la poudre du PHPTH a été entreprise à l'aide du logiciel TREOR [1]. Elle conduit à retenir le système monoclinique. L'existence d'une extinction systématique pour la famille de raies $0k0$, avec $k = 2n + 1$, permet d'envisager deux groupes d'espace : $P2_1$ et $P2_1/m$. Dans ces conditions, les valeurs des paramètres de maille sont les suivantes :

$a = 6,695(1) \text{ \AA}$; $b = 7,024(1) \text{ \AA}$; $c = 11,206(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,35(1)^\circ$ soit $V = 503,0(5) \text{ \AA}^3$ [2].

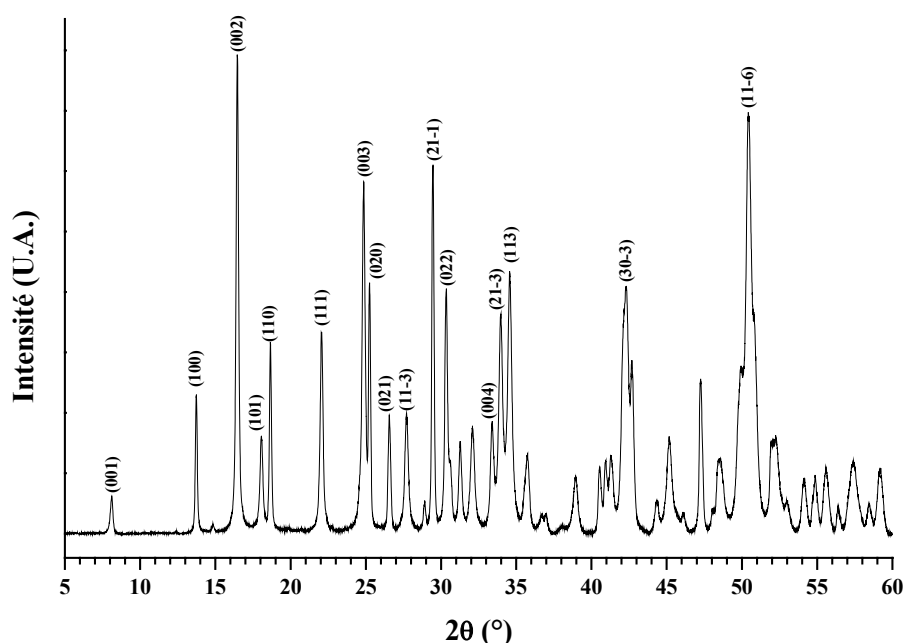


Figure 8. Indexation des principales raies de diffraction du PHPTH.

Dans le cadre d'une collaboration, la résolution structurale du PHPTH a été réalisée au sein du Département de Chimie Physique et Analytique de l'Université d'Oviedo, en Espagne. Dans un premier temps, une solution unique a été déterminée dans le groupe d'espace $P2_1$ ($Z = 2$) à l'aide du logiciel FOX [3], le motif élémentaire se composant de deux atomes de thorium non équivalents, de trois groupements phosphate et d'un atome d'oxygène appartenant à la molécule d'eau (noté Ow). Par la suite, les positions atomiques précises ont été obtenues grâce au logiciel GSAS [4]. Celles-ci sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Positions atomiques du PHPTH [2].

Atome	x	y	z
Th1	0,2880(9)	0,6657	0,2806(4)
Th2	0,0054(9)	0,667(5)	0,7184(4)
P1	0,497(5)	0,669(8)	0,6332(17)
P2	0,825(3)	0,457(5)	0,9811(18)
P3	0,878(4)	0,665(18)	0,3584(19)
O11	0,302(6)	0,711(12)	0,673(3)
O12	0,665(8)	0,817(9)	0,691(6)
O13	0,442(7)	0,678(14)	0,4904(18)
O14	0,579(9)	0,470(8)	0,678(6)
O21	0,008(4)	0,393(5)	0,0914(24)
O22	0,714(3)	0,625(5)	0,0215(17)
O23	0,671(4)	0,292(5)	0,9386(20)
O24	0,905(4)	0,519(5)	0,8727(22)
O31	0,892(7)	0,67(3)	0,4974(21)
O32	0,991(24)	0,838(19)	0,326(11)
O33	0,649(4)	0,67(3)	0,279(4)
O34	0,980(24)	0,482(18)	0,331(11)
Ow	0,679(4)	0,992(6)	0,0889(29)

Comme cela a déjà été reporté pour de nombreux hydrogénophosphates dans la littérature [5,6], la structure du PHPTH (Figure 9a) se présente sous la forme de feuillets alternés. Le premier est double et constitué des deux atomes de thorium et de deux groupements phosphatés tandis que le second est formé par la molécule d'eau et une entité phosphatée. Cette dernière ayant été identifiée au groupement hydrogénophosphate, le second feuillet apparaît maintenu par les liaisons hydrogène formées entre les molécules d'eau et les entités HPO_4 (Figure 9b).

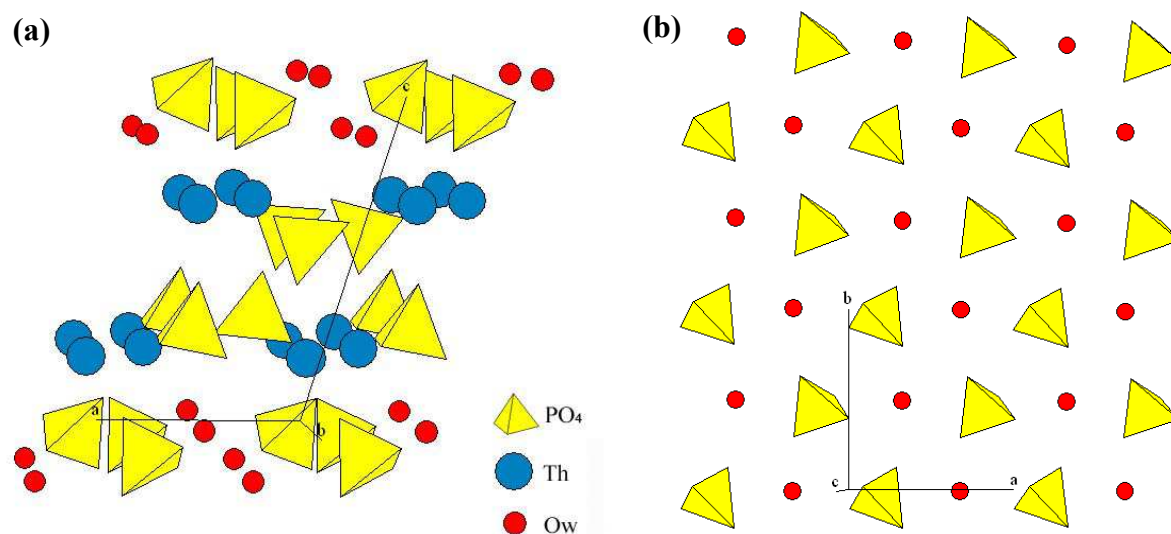


Figure 9. Représentations de la structure du PHPTH perpendiculairement à l'axe b (a) et du plan contenant l'eau et les groupements hydrogénophosphate (b) [2].

L'atome Th1 est entouré de sept atomes d'oxygène appartenant à cinq groupements PO_4 monodendates et un groupement PO_4 bidendate. Ceux-ci forment un polyèdre de coordination pouvant être décrit comme une bipyramide à base pentagonale déformée (Figure 10a). L'atome de thorium Th2 est entouré par des atomes d'oxygène appartenant à sept groupements PO_4 monodendates. Le polyèdre de coordination consiste en un prisme trigonal capé sur l'une de ses faces rectangulaires (Figure 10b). Ces deux polyèdres partagent une arête (O12-O34) et un sommet (O32) pour former des chaînes selon la direction [010]. Le thorium présente donc une coordinence VII dans la structure du PHPTH, différant ainsi de la coordinence VIII rencontrée dans le PDT.

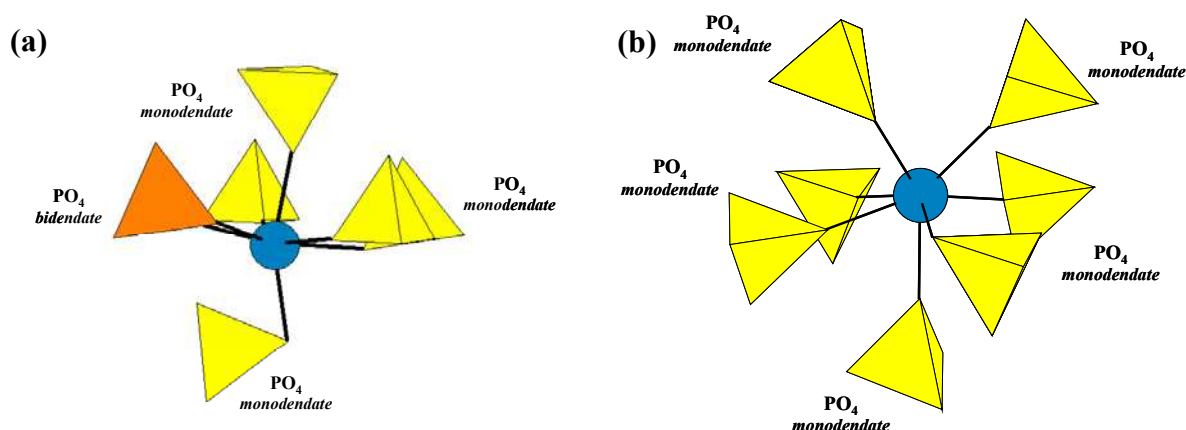


Figure 10. Polyèdres de coordination des atomes de thorium Th1 (a) et Th2 (b) [2].

III.1.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique

Des MicroAnalyses élémentaires par Sonde Electronique (MASE) ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de l'agent phosphatant utilisé lors de précipitation du PHPTH. Dans ce but, le PHPTH a été successivement préparé à partir de H_3PO_4 , de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ en considérant des mélanges en proportion stœchiométrique avec une solution concentrée de thorium en milieu chlorhydrique. Les résultats reportés dans le Tableau 10 révèlent qu'un solide monophasé et homogène est préparé quelles que soient les conditions initiales retenues. Les pourcentages massiques élémentaires apparaissent en bon accord avec ceux déterminés en considérant la formule $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ tandis que le rapport molaire Th/P s'établit systématiquement à 2/3. Dans ces conditions, l'agent phosphatant utilisé ne modifie pas la nature chimique du précipité. D'autre part, des expériences menées en considérant un excès ou un défaut de 10 % en mole de groupements phosphate ont conduit à des résultats cohérents avec ceux obtenus dans des conditions stœchiométriques ce qui confirme que la composition du mélange réactionnel initial présente peu d'influence sur la stœchiométrie du solide préparé.

Tableau 10. Résultats de MASE obtenus pour le PHPTH préparé dans diverses conditions expérimentales.

	Excès *	Th (% mas.)	P (% mas.)	Th/P
Calc.	---	60,4	12,1	0,67
ThCl ₄ + H ₃ PO ₄	+ 2 %	61,5 ± 0,5	12,2 ± 0,2	0,67 ± 0,02
ThCl ₄ + H ₃ PO ₄	+ 10 %	60,8 ± 0,9	12,4 ± 0,4	0,65 ± 0,03
ThCl ₄ + H ₃ PO ₄	- 10 %	61,2 ± 0,6	12,2 ± 0,3	0,67 ± 0,02
ThCl ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	+ 2 %	61,2 ± 0,4	12,1 ± 0,2	0,67 ± 0,02
ThCl ₄ + H ₄ P ₂ O ₇	+ 2 %	61,3 ± 0,5	12,1 ± 0,2	0,67 ± 0,02

* Excès d'ions phosphate par rapport au thorium

III.1.3. Spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge

Les spectres Raman et d'absorption infrarouge du PHPTH préparé par précipitation à 150°C durant une semaine, sont respectivement présentés sur les Figures 11a et 11b. Une attribution des bandes observées est proposée dans le Tableau 11. Les bandes correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison O-H et de déformation de la molécule d'eau H-O-H, abondamment décrites dans la littérature [7-9], sont observées à 3412 cm⁻¹ et 1630 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge. La large bande localisée à 3412 cm⁻¹ peut être associée aux modes d'élongation de O-H tandis que celle située à 1630 cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation de H₂O. Les vibrations relatives aux liaisons P-O des tétraèdres PO₄ sont observées entre 340 et 450 cm⁻¹ (δ_s), entre 500 et 630 cm⁻¹ (δ_{as}), entre 960 et 1000 cm⁻¹ (ν_s) et entre 1000 et 1160 cm⁻¹ (ν_{as}) sur le spectre infrarouge. Ces domaines apparaissent cohérents avec ceux reportés dans la littérature pour de nombreux composés phosphatés [10-13].

Les deux épaulements relevés aux alentours de 3200 et de 2400 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge ont été attribués aux vibrations d'élongation du groupement (P)-O-H. De plus, la bande intense proche de 1250 cm⁻¹ peut être corrélée à la déformation de la liaison P-O-(H) [7, 14-16]. Néanmoins, elle peut aussi correspondre à la vibration de déformation de molécules d'eau adsorbées à la surface du solide et formant des entités P-O...H-O-H [17,18]. Les deux contributions sont *a priori* responsables de la présence de la bande observée dans le cas du PHPTH.

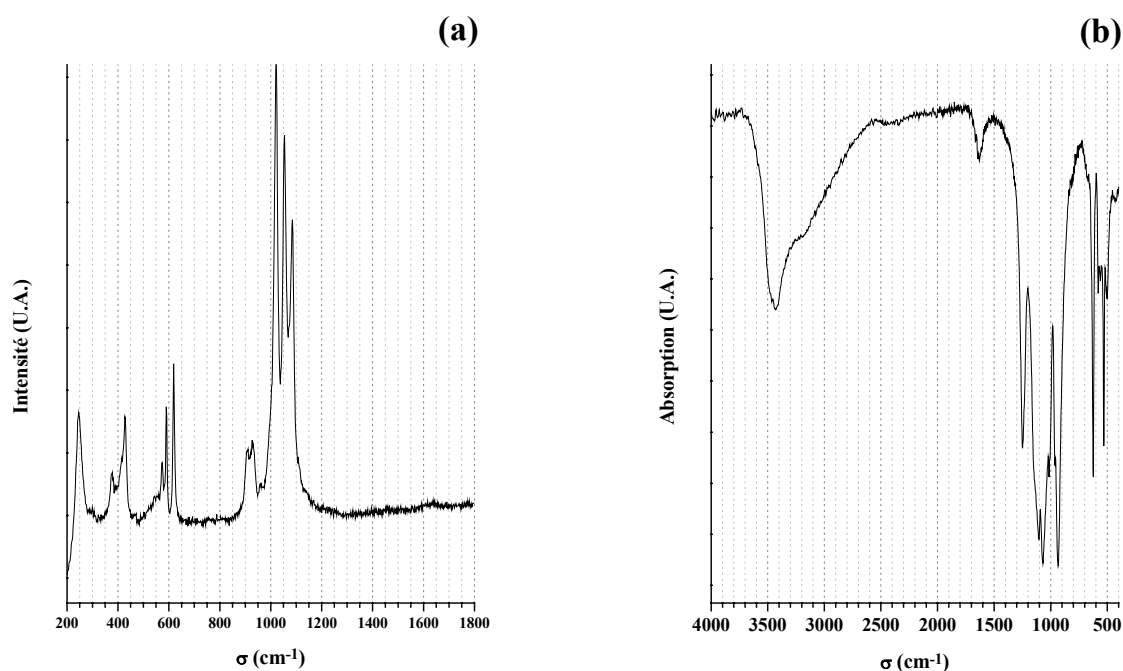
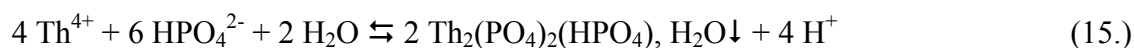
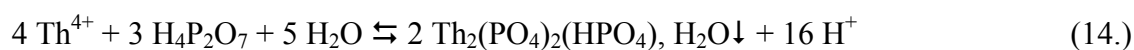


Figure 11. Spectres Raman (a) et d'absorption infrarouge (b) du PHPTH.

 Tableau 11. Attribution des bandes (exprimées en cm^{-1}) relatives aux espèces phosphatées observées sur les spectres Raman et infrarouge du PHPTH.

	$\delta_s(\text{P-O})$	$\delta_{as}(\text{P-O})$	$\nu_s(\text{P-O})$	$\nu_{as}(\text{P-O})$	$\delta_{dp}(\text{P-O-(H)})$ $\delta_{hp}(\text{P-O-(H)})$
Raman	360 - 430	560 - 620	957, 1000	1025 - 1140	910, 935
IR	439	500 - 625	962	1005 - 1105	934, 1251

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge et Raman du PHPTH semble donc confirmer la présence simultanée de groupements phosphate (PO_4) et hydrogénophosphate (HPO_4) au sein du précipité. En outre, les spectres enregistrés lors de synthèses entreprises à partir de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se sont avérés identiques à celui présenté sur la Figure 11a, excluant la présence de groupements diphosphate dans les solides préparés. Ceci semble donc indiquer une déstabilisation des groupements diphosphate dans les conditions de l'expérience lorsque la synthèse est réalisée à partir de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Il paraît alors impossible de précipiter une forme basse température du PDT dans les conditions expérimentales retenues. Les réactions de précipitation du PHPTH peuvent donc s'écrire :



III.1.4. Caractérisation du PHPTH par RMN (^1H et ^{31}P)

Plusieurs expériences de RMN [19,20] ont été menées afin de confirmer la formule proposée pour le PHPTH. Les spectres RMN 1D enregistrés pour les protons ^1H et les noyaux de phosphore ^{31}P sont présentés sur la Figure 12. Les conditions expérimentales ont été ajustées de manière à obtenir des résultats quantitatifs.

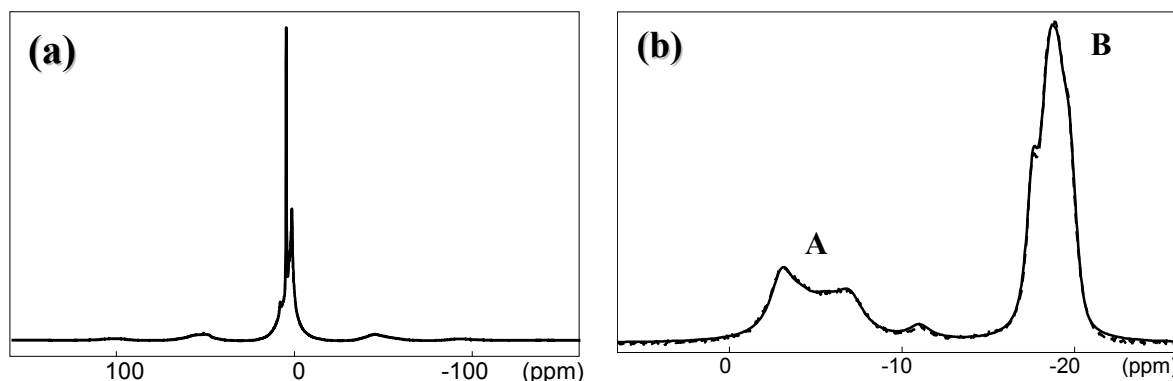


Figure 12. Spectres RMN du proton ^1H (a) et du phosphore ^{31}P (b) enregistrés pour le PHPTH.

Les raies présentes sur le spectre du proton apparaissent entre 0 et 10 ppm et semblent confirmer la présence d'eau constitutive dans le solide. Quatre composantes, dont les trois principales sont localisées à 1,8 ppm (41%), à 4,8 ppm (31%) et à 7,6 ppm (22%), sont observées et rendent compte de l'existence de quatre sites différents du proton au sein de l'échantillon correspondant à l'eau (constitutive ou non) et aux groupements hydrogénophosphate. De plus, le spectre comporte des raies fines qui peuvent être attribuées à la présence d'eau faiblement liée, probablement adsorbée à la surface de l'échantillon.

Le spectre du phosphore présente deux massifs distincts : le premier est localisé entre -4 et -11 ppm (noté A) tandis que le second est situé entre -16 et -21 ppm (noté B). La déconvolution des deux massifs, présentée sur la Figure 13, conduit à quatre composantes pour le massif A et cinq pour le massif B. Une raie supplémentaire de très faible intensité (environ 1%) est observée entre les deux massifs. La répartition des atomes de phosphore entre ces deux massifs, d'environ 33 % pour le massif A et 67 % pour le massif B, correspond au rapport molaire HPO_4/PO_4 dans le PHPTH.

Par la suite, la présence de groupements hydrogénophosphate a été vérifiée au moyen d'expériences REDOR (Rotational Echo Double Resonance). Cette technique permet d'accéder aux distances proton-phosphore grâce aux interactions entre ces deux noyaux *via* les liaisons covalentes. Pour le PHPTH, la distance ^{31}P - ^1H varie entre 2,1 Å (massif A) et 3,4 Å (massif B). La somme des liaisons P-O et O-H étant généralement comprise entre 2,4 et 2,6 Å, les atomes de phosphore du massif A peuvent donc être associés aux groupements HPO_4 , ce qui était attendu d'après les contributions respectives des deux massifs et d'après les données reportées dans la littérature [21,22].

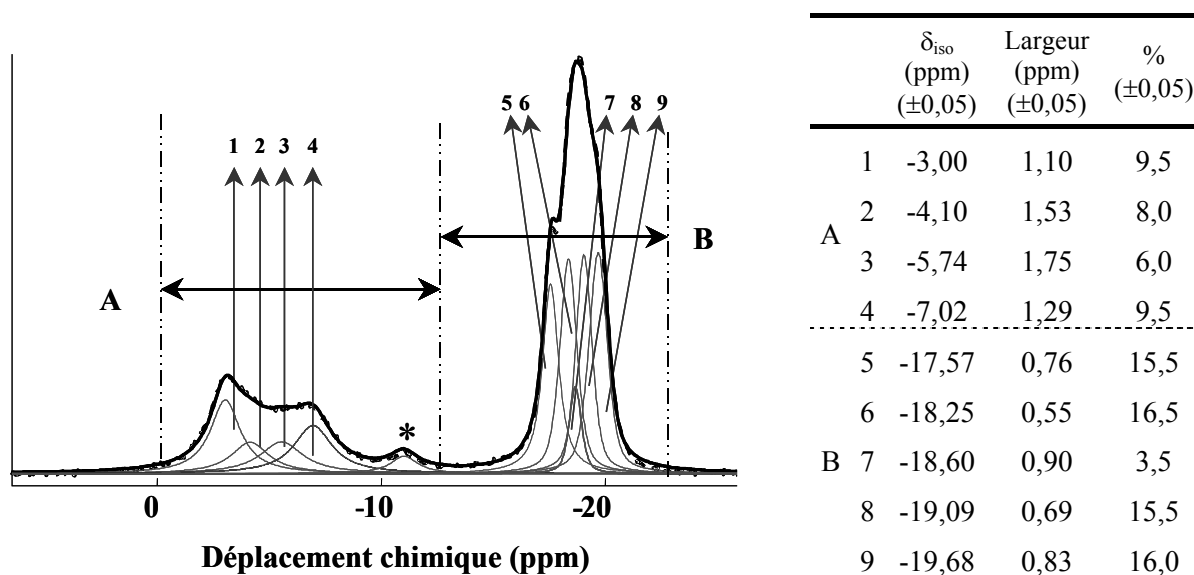


Figure 13. Déconvolution du spectre RMN ^{31}P du PHPTH et déplacements chimiques correspondants (* bande non considérée, résultant probablement d'une impureté) [23].

Par ailleurs, des spectres RMN 2D du phosphore ont été enregistrés afin d'étudier le réseau formé par les entités phosphatées présentes au sein du solide. Ils montrent un comportement différent des noyaux de phosphore correspondant au massif A par rapport à ceux du massif B. En effet, il existe très peu, voire pas, de corrélations entre les atomes de phosphore du massif A si l'on considère un couplage à travers les liaisons ce qui confirme qu'il n'existe pas d'entités P_2O_7 au sein de l'échantillon.

En revanche, plusieurs tâches de corrélation entre les noyaux appartenant au massif B sont observées, pour les sites 5 et 6, d'une part, et pour les sites 8 et 9, d'autre part. Il semble donc que les groupements PO_4 possèdent deux environnements distincts, ce qui est cohérent avec la structure reportée sur la Figure 9a (paragraphe III.1.1.) : un groupement PO_4 est entouré de trois atomes Th1 et de deux atomes Th2 et joue toujours le rôle de ligand monodendate tandis que le second, entouré de deux atomes Th1 et de trois atomes Th2, est un ligand bidendate. Ces deux entités PO_4 ne sont donc pas couplées entre elles mais possèdent *a priori* des caractéristiques semblables puisqu'elles correspondent au même massif B. De plus, des phénomènes d'intercorrélation entre les sites du phosphore des deux massifs sont observés, attestant que l'échantillon préparé est bien monophasé.

III.1.5. Observations par microscopie électronique à balayage

Des observations du PHPTH par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été effectuées sur plusieurs composés préparés en considérant diverses conditions de synthèse (Figure 14).

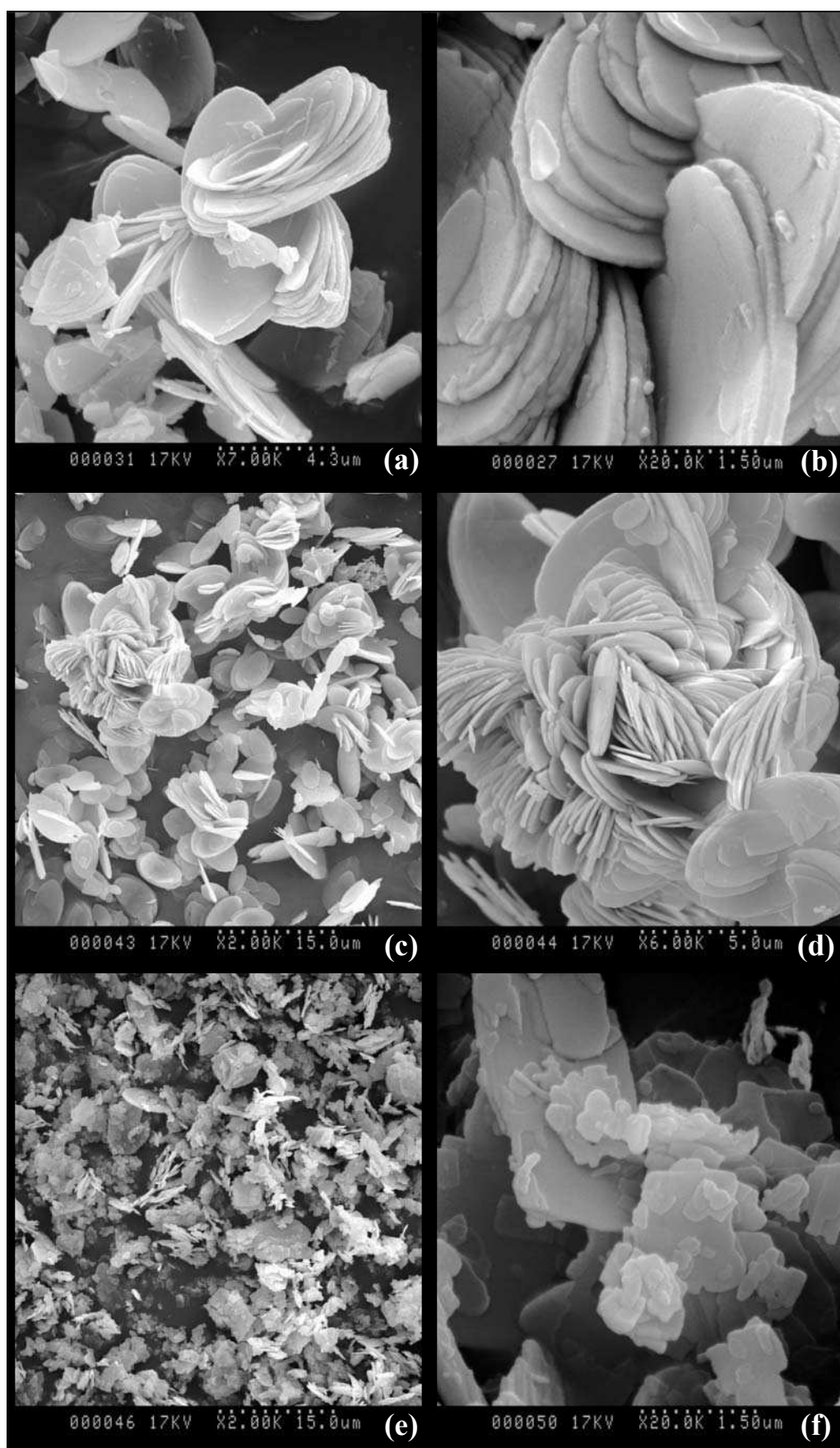


Figure 14. Observations par MEB d'échantillons de PHPTH préparés par précipitation sur banc de sable à 160°C durant 3h30 (a,b) ou 7h (c,d) et à 150°C durant une semaine (e,f).

Comme cela avait été pressenti lors de l'étude de la variation de la largeur des raies à mi-hauteur sur les diagrammes de diffraction des rayons X en fonction des conditions de synthèse étudiées (paragraphe II.2.), la morphologie du solide varie fortement selon les paramètres expérimentaux (temps, température, agitation). Le solide précipité à 160°C pendant 3h30 (Figures 14a et 14b) se présente sous la forme de cristaux ovoïdaux enchevêtrés, semblables à des "roses des sables". Leur longueur peut atteindre une dizaine de microns et leur épaisseur, quelques centaines de nanomètres. La présence d'agrégats au sein desquels les cristaux apparaissent imbriqués les uns dans les autres traduit l'existence de macles [23,24]. La surface spécifique de ce composé, déterminée par méthode BET, s'établit à 3 m².g⁻¹. Pour cette température (160°C), une augmentation modérée de la durée de l'étape de précipitation a peu d'influence sur la morphologie du solide comme l'attestent les observations réalisées sur une poudre obtenue après 7 heures de maturation (Figures 14c et 14d). La surface spécifique de la poudre demeure du même ordre de grandeur (5 m².g⁻¹). En revanche, un net changement de morphologie est constaté lorsque les conditions de synthèse, et notamment la durée de traitement thermique, sont significativement modifiées (150°C, une semaine, Figures 14e et 14f). Les grains se présentent alors sous la forme de plaquettes de très petite taille, pour la plupart submicrométriques, formant de nombreux amas par empilement. Dans ce cas, la morphologie du solide semble être l'expression macroscopique de la structure cristalline feuilletée du PHPTH. Corrélativement à cette diminution de taille moyenne des grains, la surface spécifique du solide augmente de manière significative pour atteindre 10 à 15 m².g⁻¹.

La structure du PHPTH a été résolue à partir du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre. Le composé cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2_1$, $Z = 2$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 6,695(1) \text{ \AA}$; $b = 7,024(1) \text{ \AA}$; $c = 11,206(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,35(1)^\circ$ soit $V = 503,0(5) \text{ \AA}^3$. Comme de nombreux hydrogénophosphates, le PHPTH se caractérise par une structure en feuillets. La morphologie observée par microscopie électronique à balayage, consistant en des empilements de grains ovoïdaux, apparaît d'ailleurs comme l'expression macroscopique de cette structure.

L'ensemble des techniques physico-chimiques de caractérisation mises en jeu lors de cette étude a fourni des résultats en accord avec ceux reportés pour le PHPTH dans la littérature. Quel que soit l'agent phosphatant utilisé lors de la synthèse, des solides homogènes et monophasés ont été obtenus. Dans tous les cas, les spectres Raman et d'absorption infrarouge ont révélé la présence simultanée de groupements phosphate et hydrogénophosphate au sein du solide tandis que l'étude des spectres de RMN ^{31}P a confirmé l'absence d'entités diphosphate, même lors des synthèses entreprises à partir de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Dans ces conditions, un schéma représentant l'ensemble des voies de synthèse du PHPTH a été établi et est présenté sur la Figure 15 :

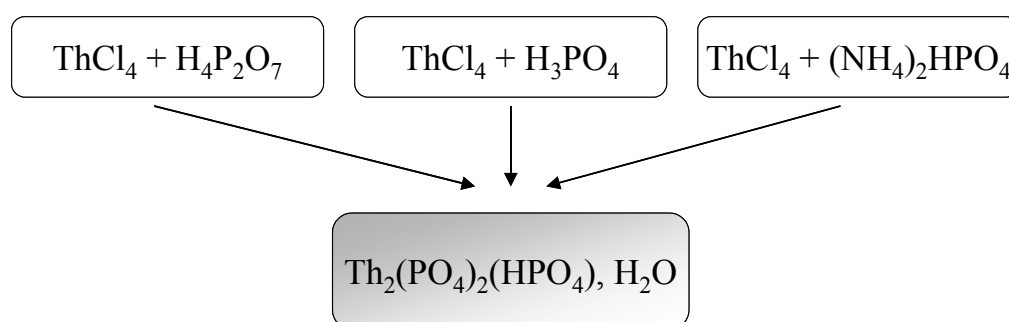


Figure 15. Schéma représentant les diverses voies de préparation du PHPTH.

Enfin, l'influence des conditions de synthèse sur la morphologie du précipité final a été évaluée et les paramètres conduisant à une poudre de granulométrie supérieure à celle obtenue par d'autres voies de synthèse ont été déterminées. Les conditions retenues s'établissent à 160°C pour ce qui concerne la température et 3 à 7 heures pour la durée de précipitation.

III.2. Comportement du PHPTH en fonction de la température de traitement thermique

Comme cela a été mentionné précédemment, le PHPTH conduit au PDT après traitement thermique à haute température. L'utilisation de ce composé en tant que précurseur, par exemple dans le cadre de la décontamination d'effluents radioactifs contenant des actinides, nécessite de connaître l'ensemble des transformations intervenant lors de l'étape de calcination. Ainsi, plusieurs techniques physico-chimiques ont été mises en œuvre de manière à établir la série de réactions conduisant du PHPTH au PDT.

III.2.1. Résultats d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

De manière à identifier la succession de réactions conduisant du PHPTH au PDT, le comportement du PHPTH a été suivi entre 25°C et 1250°C au moyen d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (Figure 16). La courbe d'ATG se décompose en trois parties [23] : de 25°C à 270°C, de 270°C à 800°C et enfin de 800°C à 1250°C.

La majeure partie de la perte de masse intervient entre 25°C et 270°C et est corrélée à un pic endothermique centré vers 240°C (ATD). A 270°C, cette perte de masse s'établit à 3,6 % de la masse initiale ce qui correspond au départ de 1,5 molécules d'eau par unité formulaire $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Comme le montre la Figure 16b, ce départ survient en deux étapes. Entre 170 et 200°C, la perte de masse atteint 2,3 % (soit 1 molécule d'eau par unité formulaire), et a été attribué à la déshydratation du PHPTH conduisant au composé anhydre $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_n$, dénommé PHPT. La valeur de n étant donc égale à 1, la formule proposée pour le PHPTH est $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Des analyses complémentaires ont permis de vérifier que cette réaction de déshydratation était en partie réversible, le solide réabsorbant de l'eau lors du refroidissement au cours d'expériences menées jusqu'à 250°C. Entre 200 et 270°C, une perte de masse supplémentaire de 1,2 % est observée et peut être associée à la transformation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate selon la réaction suivante :



La condensation des groupes hydrogénophosphate conduit alors à une forme "basse température" du PDT (de structure monoclinique), identifiée pour la première fois au cours de ce travail et dénommée α -PDT.

La perte de masse observée par la suite entre 270°C et 800°C sur la courbe d'ATG demeure très faible et très probablement non significative. Un pic exothermique de faible intensité est observé vers 960°C sur la courbe d'ATD et n'est associé à aucune perte de masse significative sur la courbe d'ATG. Ce pic peut être attribué à la transformation de la forme monoclinique α -PDT en sa variété orthorhombique bien connue depuis une dizaine d'années

et désormais appelée β -PDT. Ces deux formes du PDT seront décrites en détail par la suite. Un comportement similaire à celui du PHPTH a par ailleurs été observé lors de la transformation à haute température de la rhabdophane anhydre LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$, système hexagonal) en monazite (système monoclinique) [25].

Aucune perte de masse supplémentaire n'est observée au-delà de 1000°C (et ce jusqu'à 1300°C) confirmant la stabilité thermique du β -PDT jusqu'à cette température.

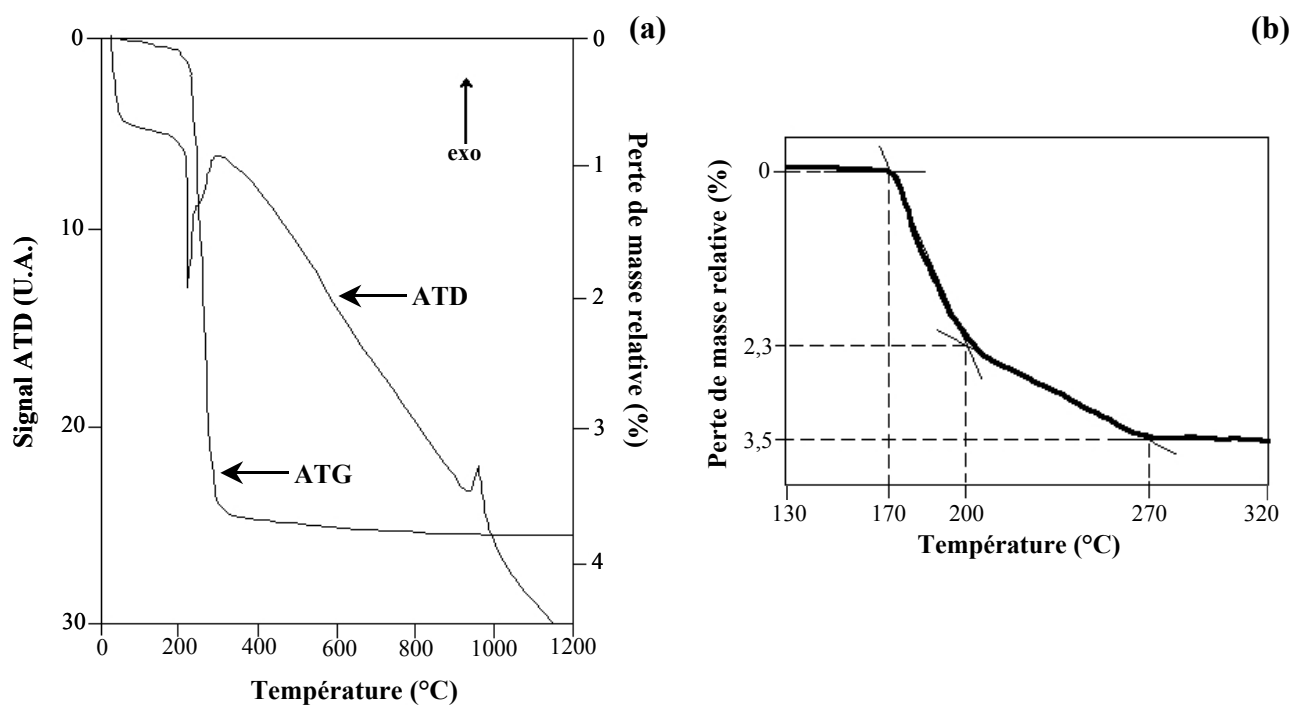


Figure 16. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle enregistrées pour le PHPTH entre 25 et 1200°C (a) et, entre 130 et 320°C , analyse thermogravimétrique (b) [23].

III.2.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique

De manière à vérifier la composition chimique des solides préparés et les modifications éventuelles de la stœchiométrie au cours du traitement thermique, des expériences de MASE ont été menées sur des échantillons traités à plusieurs températures comprises entre 400°C et 1250°C (Tableau 12). Pour toutes les températures considérées, les échantillons sont apparus homogènes et monophasés tandis que les pourcentages massiques sont demeurés cohérents avec les valeurs déterminées d'après les formules du PHPTH et du PDT (formes α et β). En effet, le pourcentage massique de thorium permet de suivre la variation de la composition chimique avec la température de traitement thermique : les valeurs déterminées pour le précipité, initialement proches des valeurs calculées en tenant compte de la formule du PHPTH, se rapprochent de celles du PDT dès 400°C . Cette légère variation des pourcentages massiques se produit sans modification du rapport molaire Th/P, lequel demeure voisin de $2/3$, valeur en bon accord avec les stœchiométries du PHPTH et du PDT.

Tableau 12. Résultats des MicroAnalyses par Sonde Electronique obtenus après traitement thermique du PHPTH.

	Th (% mas.)	P (% mas.)	Th/P
Calculé ^a	60,4	12,1	0,67
Calculé ^b	61,9	12,4	0,67
Température ambiante	60,4 ± 0,5	12,4 ± 0,1	0,65 ± 0,01
400°C	61,7 ± 0,8	12,3 ± 0,4	0,67 ± 0,03
600°C	61,8 ± 0,6	12,3 ± 0,3	0,68 ± 0,02
800°C	62,3 ± 0,5	12,0 ± 0,2	0,69 ± 0,02
1250°C	62,2 ± 0,3	12,6 ± 0,1	0,67 ± 0,01

^a calculé en considérant la formule $Th_2(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O

^b calculé en considérant la formule $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$

III.2.3. Diffraction des rayons X par la poudre

De manière à suivre la transformation du PHPTH en α -PDT, puis en β -PDT, des diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre ont été enregistrés *in situ* à des températures comprises entre 25°C et 1000°C (Figure 17). Dans un second temps, les paramètres de maille correspondants ont été déterminés pour chaque température à l'aide du logiciel Fullprof.2k [26]. Le diagramme obtenu à température ambiante correspond en tous points à celui du PHPTH [27] et demeure quasiment inchangé entre 25°C et 900°C. Néanmoins, les raies de diffraction correspondant à la famille de plans (00*l*) sont sensiblement déplacées vers les grands angles entre 180°C et 250°C (les raies correspondant aux plans 002, 003 et 004 sont situées à 16,6° ; 25,0° et 33,5° à 250°C contre 16,46° ; 24,86° ; 33,40° à 180°C). Cette variation est corrélée à un élargissement significatif de ces raies, lequel est maximum entre 180°C et 200°C et a été associé au départ des molécules d'eau situées dans l'espace interfeuillet lors de la déshydratation du PHPTH.

Entre 250°C et 950°C, le diagramme de diffraction des rayons X demeure identique jusqu'à la transition de phase entre α -PDT et β -PDT. Au-delà, les raies de diffraction relevées concordent avec celles précédemment observées pour le β -PDT [28]. Aucune raie supplémentaire n'est observée, confirmant ainsi l'absence de phases secondaires telles que ThO_2 , α - ThP_2O_7 et/ou $Th_2(PO_4)(P_3O_{10})$ [29]. Conformément aux résultats précédemment publiés [28,30], la forme orthorhombique du PDT demeure stable jusqu'à 1300°C puis se décompose en ThO_2 et en phosphate de thoryle $(ThO)_3(PO_4)_2$ au-delà de cette température.

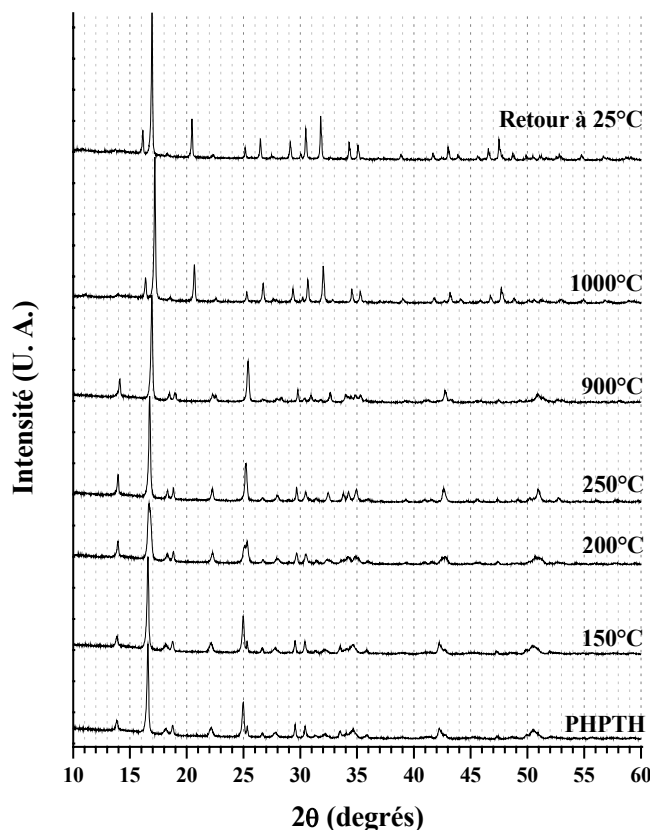


Figure 17. Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés in situ lors du traitement du PHPTH à différentes températures.

Parallèlement à l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X, la variation des paramètres de maille a été suivie en fonction de la température (Figure 18). Ainsi, plusieurs domaines peuvent être définis. Jusqu'à 180°C, c'est à dire sur le domaine d'existence du PHPTH, les paramètres varient peu ce qui confirme l'absence de transformation chimique sur cet intervalle de température. Entre 180°C et 200°C, la déshydratation du PHPTH conduit à une importante diminution du volume de maille : les valeurs déterminées pour les paramètres a , b et c chutent tandis que l'angle β n'augmente que très légèrement. Cette diminution du volume de maille est associée au départ des molécules d'eau situées entre les feuillets. A 200°C, les paramètres de maille correspondant à la forme anhydre, $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$ (PHPT), sont égaux à :

$$a = 6,671(1) \text{ \AA} ; b = 7,028(1) \text{ \AA} ; c = 11,192(1) \text{ \AA} \text{ et } \beta = 108,14(2)^\circ \text{ soit } V = 498,6(5) \text{ \AA}^3 [23].$$

La condensation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 lors de la transformation $\text{PHPT} \rightarrow \alpha\text{-PDT}$, accompagnée par le départ d'une demi molécule d'eau, a été associée à la

seconde diminution du volume de maille se produisant entre 200°C et 260°C. Les paramètres a et c continuent à décroître lors de cette transformation tandis que les variations de b et β s'inversent : le paramètre b augmente alors que l'angle β diminue légèrement. A 300°C, les paramètres de maille de la forme α -PDT sont les suivants :

$$a = 6,657(1) \text{ \AA} ; b = 7,050(1) \text{ \AA} ; c = 11,132(1) \text{ \AA} \text{ et } \beta = 107,81(2)^\circ \text{ soit } V = 497,4(3) \text{ \AA}^3 [23].$$

Les variations observées au-delà de 300°C sont systématiquement positives et de faible ampleur ; elles ont été attribuées à la dilatation thermique du α -PDT.

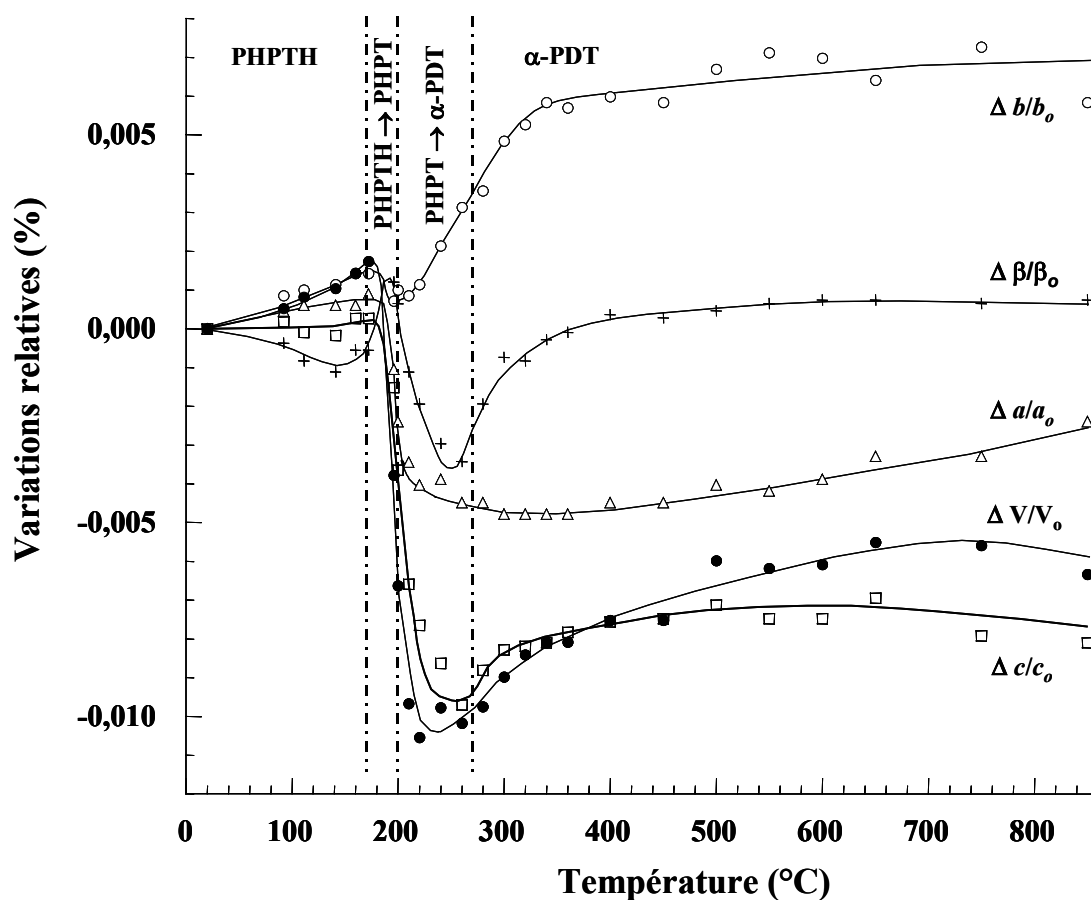


Figure 18. Variations relatives des paramètres de maille du PHPTH en fonction de la température (les courbes reliant les points sont présentées pour des raisons de lisibilité mais ne reflètent pas de réalité mathématique) [23].

La variation des paramètres de maille apparaît donc modérée et continue sur l'intervalle de température considéré. Ceci confirme le caractère isostructural des trois phases préparées en dessous de 950°C : PHPTH, PHPT et α -PDT (Tableau 13). Les molécules d'eau constitutives et les protons mis en jeu dans les groupements hydrogénophosphate ne jouent donc pas de rôle prépondérant dans cette structure. La déshydratation du PHPTH puis la condensation des groupements HPO_4 conduisent néanmoins à une variation significative du paramètre c (- 0,7 %). Le fait que le paramètre c soit le plus sensible aux transformations

chimiques du composé est en bon accord avec le caractère bidimensionnel de la structure ; ce dernier correspond en effet à l'espace interfeuillet où sont situées les molécules d'eau et les entités HPO_4 [2].

Tableau 13. Paramètres de maille des phases PHPTH, PHPT, α -PDT et β -PDT [23,28].

	θ (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Z	V (Å ³)
PHPTH	25	6,695(1)	7,024(1)	11,206(3)	107,35(1)	2	503,0(5)
PHPT	200	6,671(1)	7,028(1)	11,192(1)	108,14(2)	2	498,6(5)
α-PDT	300	6,657(1)	7,050(1)	11,132(1)	107,81(2)	1	497,4(3)
β-PDT	> 950	12,8646(9)	10,4374(8)	7,0676(5)	---	2	949,00(9)

III.2.4. Etude des spectres Raman et d'absorption infrarouge en fonction de la température

Des spectres Raman du PHPTH ont été enregistrés *in situ* (HT-Raman) pour plusieurs températures comprises entre 25°C et 300°C (Figure 19). Des expériences complémentaires *ex situ* (Raman et IR), menées à température ambiante sur des composés préalablement traités entre 250°C et 1250°C (Figure 20), ont conduit à la proposition d'attribution des bandes présentée dans le Tableau 14. Les spectres Raman font apparaître des modifications significatives entre 150°C et 300°C. En effet, la bande d'émission correspondant à la vibration d'élongation symétrique du pont P-O-P (située entre 770 et 780 cm^{-1} [31-33]), caractéristique du groupement diphosphate, est absente sur le spectre du PHPTH (Figure 19) puis apparaît faiblement dès 200°C. Son intensité relative croît ensuite entre 210°C et 240°C puis se stabilise pour des températures supérieures à 240-250°C. La condensation des groupements HPO_4 en groupements P_2O_7 paraît donc très progressive entre 200°C et 240-250°C ce qui a été confirmé par l'exploration de plusieurs grains à 200°C. En effet, à cette température, certains d'entre eux présentent un spectre comparable à celui du PHPTH, tandis que d'autres laissent apparaître les bandes associées aux vibrations caractéristiques du pont P-O-P. Par ailleurs, ces bandes sont toujours visibles sur le spectre enregistré à température ambiante après traitement thermique à 300°C ce qui atteste du caractère irréversible de la transformation du PHPTH en α -PDT.

La bande d'absorption associée à la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$ est aussi présente sur les spectres Raman enregistrés à température ambiante sur des échantillons calcinés entre 250°C et 800°C (Figure 20a). Lorsque la variété orthorhombique du PDT est obtenue, c'est à dire après traitement thermique au-delà de 900°C, la bande d'absorption $\nu_s(\text{P-O-P})$ se dédouble en deux composantes situées à 705 et 741 cm^{-1} sur le spectre Raman (Figure 20a, $\theta = 1250^\circ\text{C}$) et à 706 et 734 cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge (Figure 20b, $\theta = 1100^\circ\text{C}$). Ce doublet avait déjà été observé sur le spectre infrarouge du β -PDT préparé par évaporation directe [28].

Les deux bandes d'absorption supplémentaires observées aux environs de 1240 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} pour le β -PDT ont été attribuées à la vibration antisymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$.

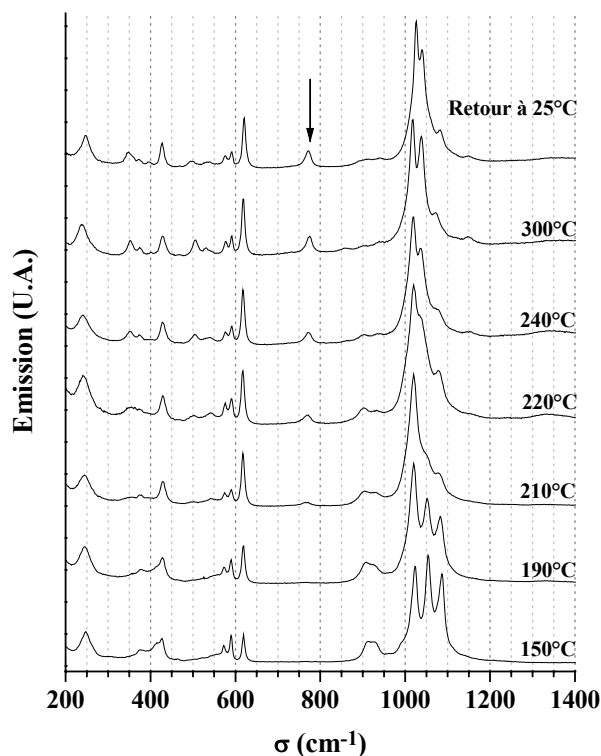


Figure 19. Etude des spectres HT-Raman en fonction de la température de traitement thermique du PHPTH. La bande d'absorption associée à la vibration $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$ est indiquée d'une flèche.

Parallèlement à l'apparition des bandes caractéristiques du groupement diphosphate, $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$, les spectres infrarouge et Raman deviennent plus complexes lorsque le composé est traité au-delà de 190°C , probablement en raison de la coexistence d'entités PO_4 et P_2O_7 au sein du solide. Sur les spectres Raman, il est possible d'observer des bandes d'émission supplémentaires vers 350 cm^{-1} , 470 , 505 et 530 cm^{-1} (triplet) et entre 1120 et 1155 cm^{-1} . Certaines de ces bandes sont aussi observées à 348 cm^{-1} et à 490 , 515 et 538 cm^{-1} sur le spectre Raman du PDT préparé à 1250°C (Figure 20a). Plus généralement, chacun des domaines caractéristiques des vibrations δ_{as} et ν_{as} (respectivement entre 470 et 640 cm^{-1} et entre 990 et 1160 cm^{-1}) présente six bandes au lieu des trois attendues (en cas de dégénérescence totale, il existe trois modes de vibration pour δ_{as} et ν_{as}), traduisant la coexistence de groupements PO_4 et P_2O_7 .

Les bandes associées aux vibrations des différents types de liaisons O-H sont toujours présentes sur les spectres infrarouge des composés traités entre 200°C et 800°C , bien que parfois de faible intensité. Cette observation, qui peut paraître étonnante en première approche, est corrélée au caractère hygroscopique du solide. De l'eau de type zéolitique a, en

effet, été observée dans de nombreux composés de structure lamellaire, par exemple les hydrogénophosphates d'étain [34,35].

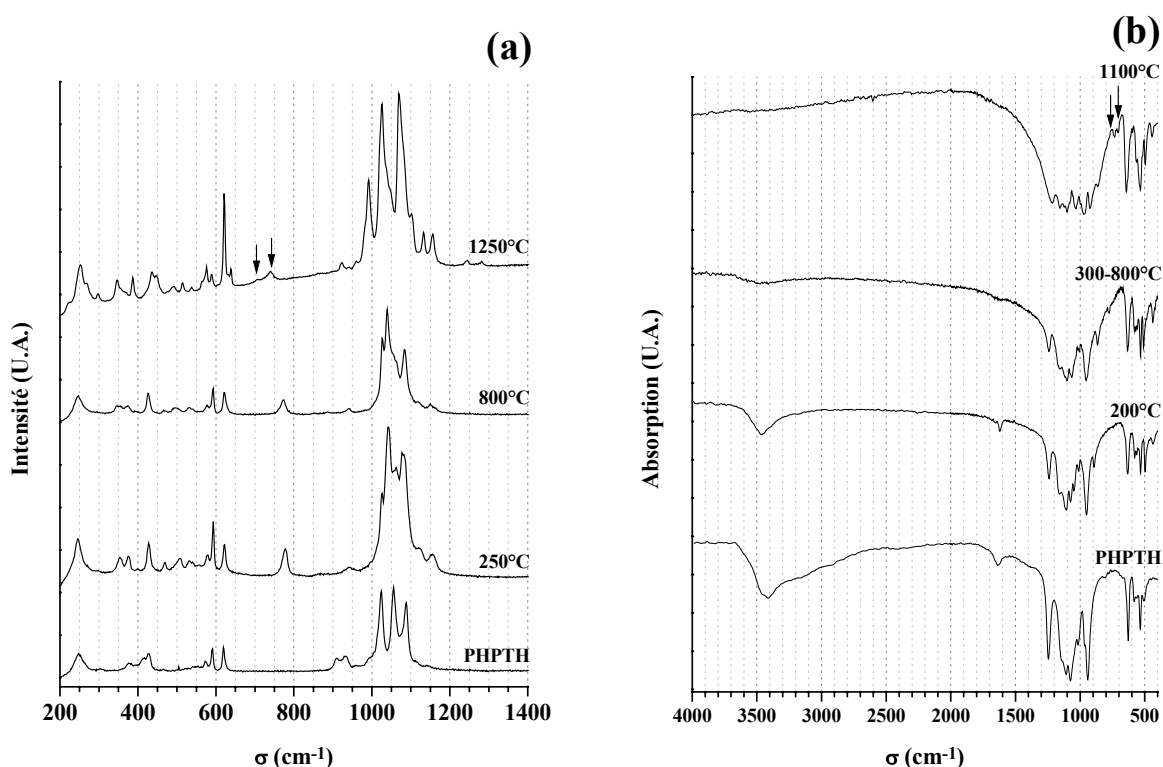


Figure 20. Variation des spectres Raman (a) et d'absorption infrarouge (b) ex situ du PHPTH en fonction de la température de calcination. Les flèches indiquent le doublet caractéristique de la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$ dans le β -PDT.

Tableau 14. Proposition d'attribution des bandes (exprimées en cm^{-1}) observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge pour plusieurs températures de traitement thermique du PHPTH.

	$\delta_s(\text{P-O})$	$\delta_{as}(\text{P-O})$	$\nu_s(\text{P-O-P})$	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$	$\nu_s(\text{P-O})$	$\nu_{as}(\text{P-O})$	$\delta_{dp}(\text{P-O-(H)})$ $\delta_{hp}(\text{P-O-(H)})$
Raman							
$\theta = 25^\circ\text{C}$	360 - 430	560 - 620	---	---	957, 1000	1025 - 1140	910, 935
$\theta = 150^\circ\text{C}^*$	350-440	560-640	---	---		1015-1100	909, 922
$\theta = 210^\circ\text{C}^*$	345-450	490-630	767	904-930		1020-1105	
$\theta = 250^\circ\text{C}^*$	350 - 430	470 - 625	778	940	997	1025 - 1155	
$\theta = 800^\circ\text{C}$	345 - 425	470 - 620	773	940	N.O.	1025 - 1150	
$\theta = 1250^\circ\text{C}$	345 - 450	490 - 640	705, 741	922, 942	960	990 - 1160	
IR							
$\theta = 25^\circ\text{C}$	439	500 - 625	---		962	1005 - 1105	934, 1251
$\theta = 300^\circ\text{C}$	438	500 - 630	772	945	994	1000-1175	891, 1252
$\theta = 400^\circ\text{C}$	438	500 - 630	768	943, 961	---	1010- 1180	887, 1252

* Spectres enregistrés in situ (HT-Raman)

N.O. : non observé

III.2.5. Résultats de RMN (^1H et ^{31}P)

Afin de confirmer les diverses étapes proposées précédemment, en particulier en ce qui concerne la nature des groupements phosphatés en fonction de la température de traitement thermique, des études complémentaires de RMN du phosphore ^{31}P et du proton ^1H ont été menées sur le PHPTH et sur des échantillons traités entre 300°C et 1100°C sous atmosphère inerte. Les spectres sont présentés sur la Figure 21.

Les modifications relevées entre ces spectres confirment les diverses transformations chimiques proposées à partir des résultats de spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman et des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle. La Figure 21a montre qu'il ne reste que très peu de protons dans l'échantillon traité au-delà de 300°C par rapport à la quantité initiale présente dans le PHPTH. Les raies observées sont probablement liées à l'adsorption de molécules d'eau à la surface du solide lors du refroidissement, donc au caractère hygroscopique du solide.

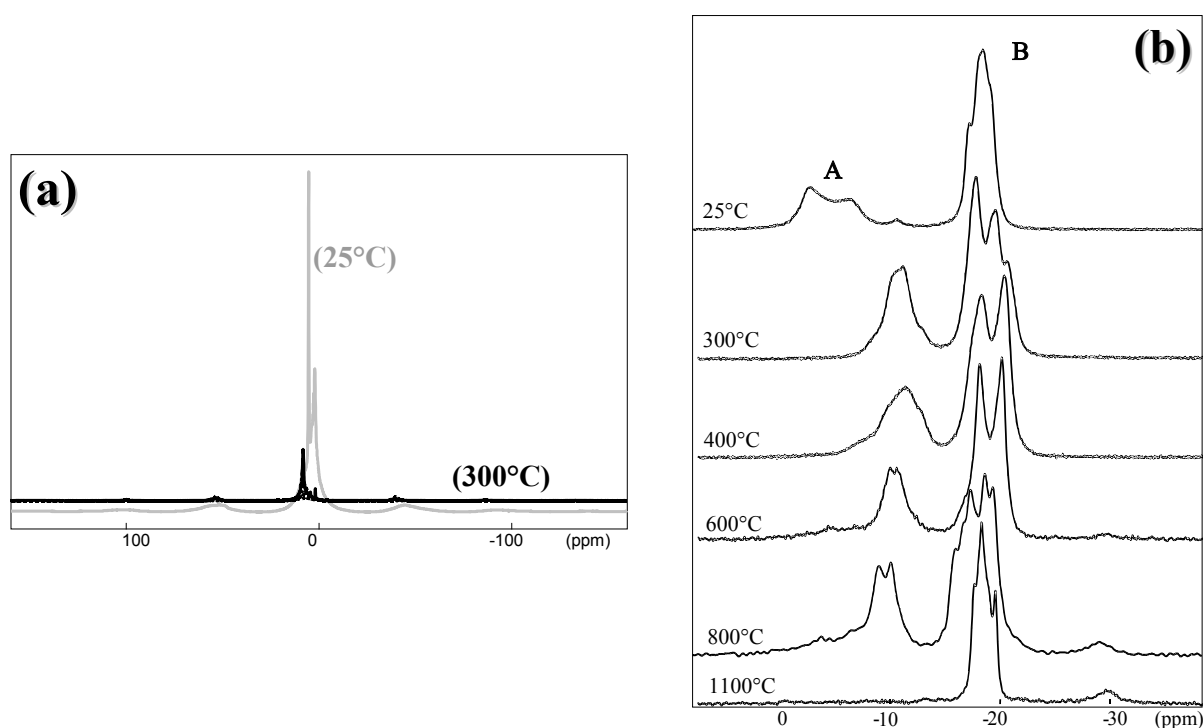


Figure 21. Etude des spectres RMN ^1H (a) et RMN ^{31}P (b) du PHPTH en fonction de la température de calcination.

Jusqu'à la température de 800°C, le spectre du phosphore ^{31}P comporte deux massifs A et B déjà reportés dans le cas du PHPTH. La déconvolution du spectre enregistré à 400°C, correspondant à la structure α -PDT, est présentée dans la Figure 22. Le rapport d'aires entre les deux massifs A et B demeure constant (respectivement 33% et 66%) et correspond au rapport molaire HPO_4/PO_4 dans le PHPTH puis, à partir de 300°C, au rapport $\text{P}_2\text{O}_7/\text{PO}_4$ caractéristique du α -PDT. En revanche, le massif A se déplace vers le massif B lorsque la

température augmente jusqu'à 800°C puis disparaît à 1100°C. D'après la structure cristalline du PHPTH et les transformations proposées, le massif A pourrait correspondre dès 200°C aux groupements P_2O_7 provenant de la condensation des entités HPO_4 et donc probablement localisés dans les mêmes sites que ces derniers. Cette attribution est cohérente avec les données habituelles de la littérature. En effet, les raies observées sur le spectre RMN de $Mg_2P_2O_7 \cdot 3,5 H_2O$ se situent initialement entre -4 et -10 ppm. La déshydratation partielle de ce composé conduisant à $Mg_2P_2O_7 \cdot H_2O$ s'accompagne de la contraction du massif et de son déplacement vers -7 / -9 ppm [36]. Le comportement similaire observé pour le PHPTH semble donc lié, dans un premier temps, à la déshydratation causée par la condensation des groupements HPO_4 , puis, au-delà de 250-300°C, à la diminution progressive de la quantité d'eau adsorbée à la surface des échantillons. Le déplacement du massif A lors du traitement thermique indique ainsi que ce dernier correspond probablement aux entités HPO_4 puis aux groupements P_2O_7 après la formation du α -PDT. A 1100°C, un seul massif est observé sur le spectre ce qui était attendu d'après les résultats précédemment obtenus pour le β -PDT [37]. La position de ce massif est, par ailleurs, en accord avec les valeurs relevées pour plusieurs diphosphates anhydres tels que α - ThP_2O_7 (-26 ppm) ou $Mg_2P_2O_7$ (-20 ppm) [19,38].

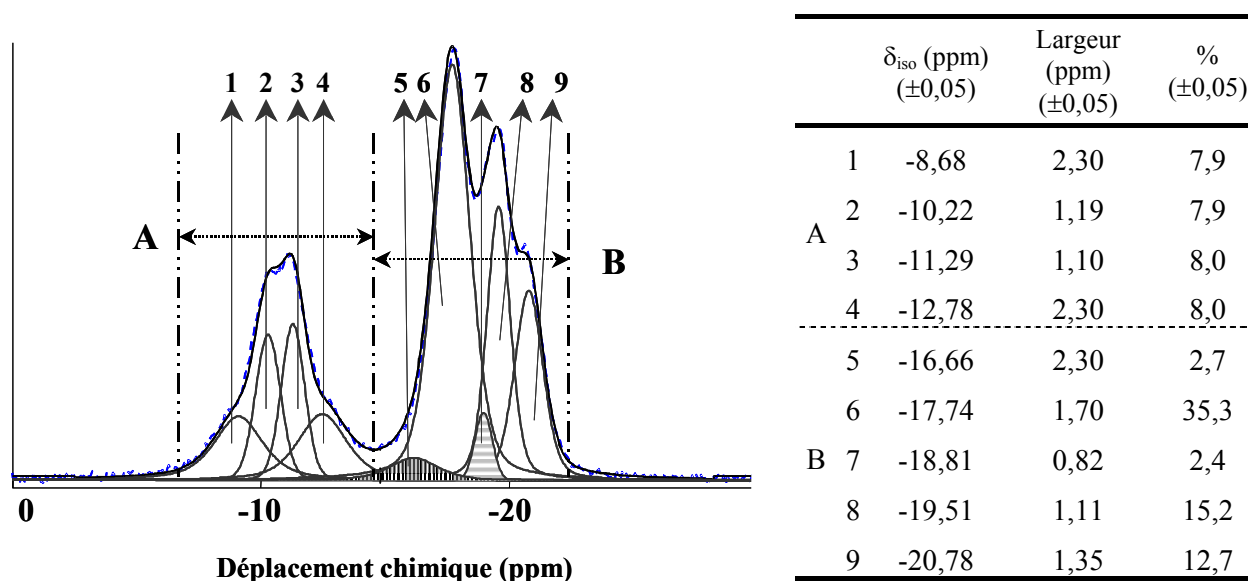


Figure 22. Déconvolution du spectre du ^{31}P du α -PDT et déplacements chimiques correspondants [23].

L'attribution des bandes du massif A aux atomes de phosphore des groupements diphosphate a été confirmée lors d'expériences de RMN 2D. En effet, on observe, après traitement thermique au-delà de 300°C, l'apparition de taches d'intercorrélation entre les noyaux ^{31}P présents dans les sites 1 et 2, d'une part, et 3 et 4, d'autre part, du massif A aussi bien pour le couplage *via* les liaisons que pour le couplage à travers l'espace. Ce phénomène n'a pas été observé pour le PHPTH. Ainsi, les atomes de phosphore correspondant au massif A, indépendants dans le PHPTH, sont liés après traitement au-delà de 300°C ce qui est

cohérent avec la condensation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 lors de la transformation du PHPTH en α -PDT. Contrairement à ce qui avait été observé pour le β -PDT, les atomes de phosphore appartenant aux groupements P_2O_7 ne sont pas équivalents dans le α -PDT. Cette différence a été attribuée à la géométrie du pont P-O-P qui est linéaire dans la structure du β -PDT tandis qu'elle ne l'est probablement pas dans la structure du α -PDT. Par ailleurs, l'absence de taches de corrélation entre les atomes des massifs A et B confirme que les groupements P_2O_7 et PO_4 forment deux réseaux distincts au sein de la structure cristalline du α -PDT ce qui est compatible avec l'aspect feuilleté de la structure du PHPTH représenté sur la Figure 9 (paragraphe III.1.1.).

III.2.6. Observations par microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie électronique à balayage menées sur un échantillon de PHPTH calciné à différentes températures sont rassemblées sur la Figure 23.

La comparaison des Figures 23a et 23b avec les clichés de la Figure 14 (paragraphe III.1.5.) montre qu'aucune modification de la morphologie n'intervient entre 25°C et 800°C. Sur ce domaine de température, le solide est invariablement constitué de cristaux ovoïdaux d'une taille comprise entre 2 et 5 μm , présents le plus souvent sous la forme d'agrégats. Cette conservation de la morphologie est cohérente avec les faibles différences relevées entre les structures du PHPTH et du α -PDT.

En revanche, un changement net est relevé après traitement à 1250°C (Figures 23c et 23d). Le grossissement des grains par coalescence conduit à la formation d'agrégats pouvant atteindre 10 à 15 μm tandis que la morphologie initiale a totalement disparu. Cette modification peut être corrélée à la transformation du α -PDT en β -PDT se produisant vers 950°C ainsi qu'à des phénomènes de frittage. En effet, comme cela sera détaillé dans la partie relative à la densification des échantillons, la température optimale de frittage du β -PDT est identique à celle employée ici. Même si l'on ne peut parler dans ce cas de frittage puisqu'il n'y a pas de densification de l'échantillon, il semble que le changement de morphologie soit lié à des phénomènes de diffusion de matière conduisant au grossissement des grains et semblables à ceux rencontrés lors du processus de densification. La modification morphologique importante observée entre 800°C et 1250°C semble donc confirmer la bonne aptitude au frittage du β -PDT lors de sa préparation à partir du PHPTH.

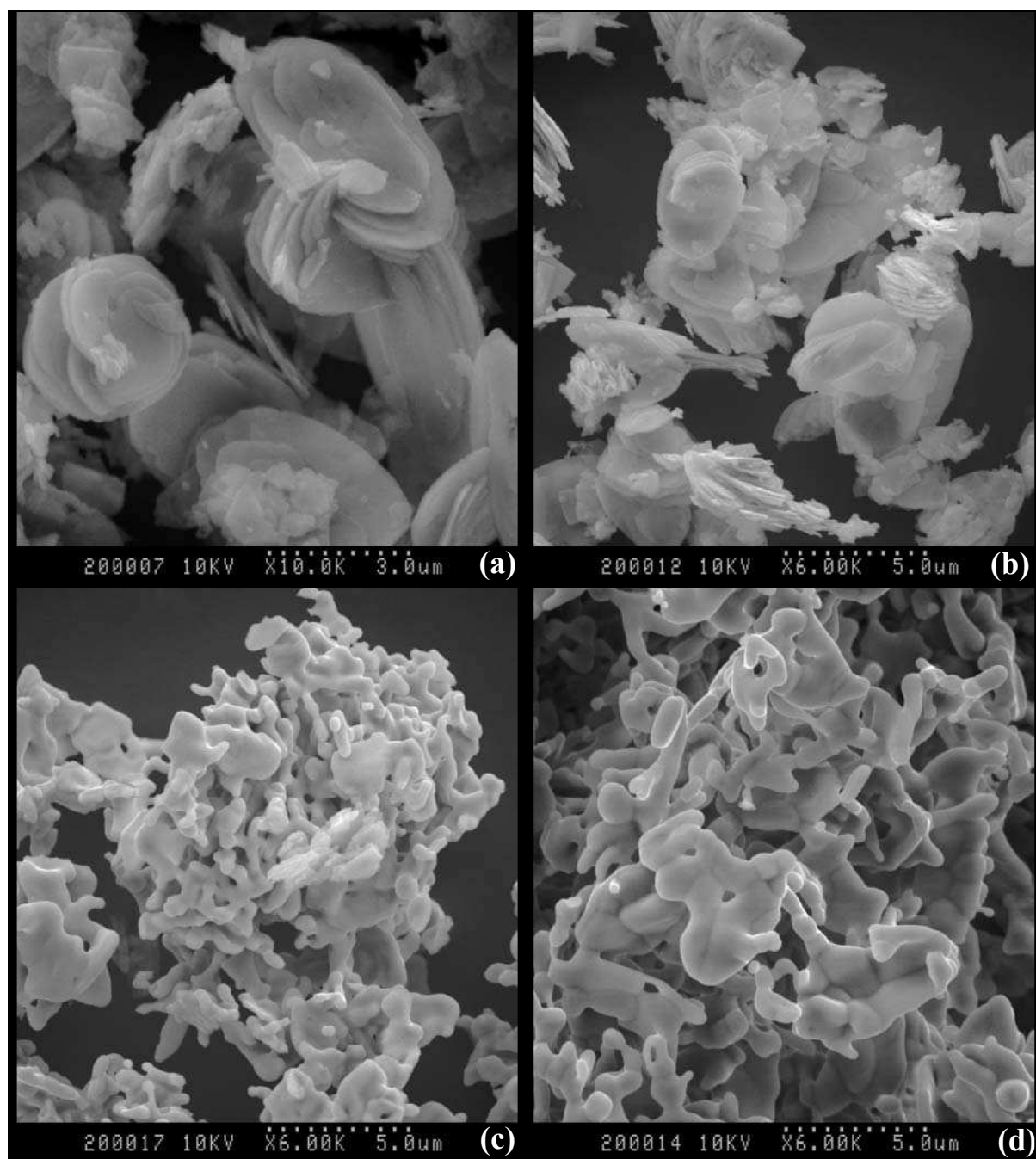
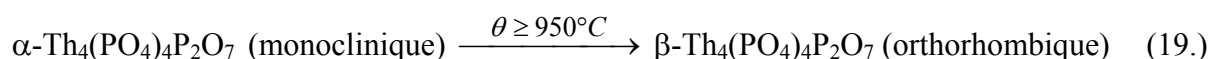
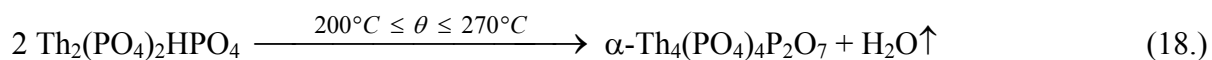
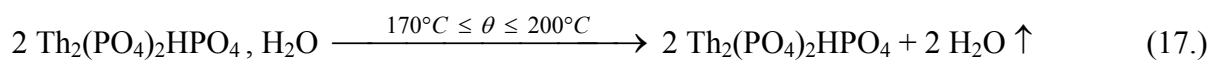


Figure 23. Observations par MEB d'un échantillon de PHPTH traité durant 10 heures à 300°C (a), à 800°C (b) et à 1250°C (c,d).

L'étude des spectres Raman et d'absorption infrarouge du PHPTH en fonction de la température de traitement thermique a permis de confirmer la formation de groupements diphosphate dès 200°C. Corrélativement, la perte de masse relevée sur la courbe d'analyse thermogravimétrique correspond au départ de environ 1,5 molécules d'eau par unité formulaire $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, $n \text{ H}_2\text{O}$. Elle peut être attribuée à la déshydratation du PHPTH en PHPT (monoclinique : $a = 6,671(1) \text{ \AA}$; $b = 7,028(1) \text{ \AA}$; $c = 11,192(1) \text{ \AA}$; $\beta = 108,14(2)^\circ$; $Z = 2$; $V = 498,6(5) \text{ \AA}^3$) puis à sa transformation en α -PDT (monoclinique : $a = 6,657(1) \text{ \AA}$; $b = 7,050(2) \text{ \AA}$; $c = 11,132(1) \text{ \AA}$; $\beta = 107,81(2)^\circ$; $Z = 1$; $V = 497,4(3) \text{ \AA}^3$). Les faibles modifications relevées sur le diagramme de diffraction montrent que la structure de cette phase est très proche de celle du PHPTH.

La structure du α -PDT est stable jusqu'à 900°C, les spectres IR et Raman étant quasiment inchangés tandis qu'aucune perte de masse significative n'est observée par ATG. A 950°C, un pic exothermique observé sur la courbe d'ATD marque la transformation de α -PDT en la forme orthorhombique déjà connue du PDT, dorénavant appelée β -PDT (orthorhombique : $a = 12,8646(9) \text{ \AA}$; $b = 10,4374(8) \text{ \AA}$; $c = 7,0676(5) \text{ \AA}$; $Z = 2$; $V = 949,00(9) \text{ \AA}^3$). Sur la base de ces résultats, le schéma suivant de transformation du PHPTH en fonction de la température de traitement thermique peut être proposé :



III.3. Synthèse de composés isotopes du PHPTH contenant d'autres cations tétravalents

III.3.1. Comportement des actinides tétravalents

Afin de compléter l'étude concernant le PHPTH et, plus généralement, d'étudier d'autres composés de formule $(An^{IV})_2(PO_4)_2(HPO_4) \cdot H_2O$, des solides à base d'uranium tétravalent ont été préparés et caractérisés au cours de ce travail. Les résultats obtenus apparaissent cohérents avec ceux fournis précédemment pour le PHPTH et attestent de l'existence d'un solide isotype du PHPTH de formule $U_2(PO_4)_2(HPO_4) \cdot H_2O$, et dénommé Phosphate HydrogénoPhosphate d'Uranium (IV) Hydraté (PHPUH) [39].

Ce solide a été préparé, entre autres, à partir d'un mélange de solutions d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique et d'acide phosphorique. Le précipité obtenu après traitement thermique sur banc de sable ($\theta = 150^\circ C$) durant une à plusieurs semaines apparaît homogène. D'après les expériences de MASE, le rapport U/PO_4 est invariablement égal à 2/3 tandis que les pourcentages massiques élémentaires sont en bon accord avec ceux escomptés pour toutes les voies de synthèse envisagées (Tableau 15).

Tableau 15. Résultats de MASE obtenus pour le PHPUH à température ambiante et après traitement thermique à $250^\circ C$ sous argon et à $1200^\circ C$ sous air [39].

	U (% mas.)	P (% mas.)	U/P
$U_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ (calc.)	61,0	11,9	0,67
$UO_2 + H_3PO_4$	$61,5 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,01$
$UCl_4 + H_3PO_4$	$61,6 \pm 0,3$	$11,9 \pm 0,3$	$0,67 \pm 0,04$
$U(HPO_4)_2 \cdot n H_2O$ (hydrolyse)	$61,4 \pm 0,6$	$12,1 \pm 0,2$	$0,66 \pm 0,04$
$\alpha-U_4(PO_4)_4P_2O_7$ (calc.)	63,2	12,4	0,67
Calcination : $\theta = 250^\circ C$, $t = 12$ heures, Ar	$62,7 \pm 0,3$	$12,6 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,01$
$U(UO_2)(PO_4)_2$ (calc.)	68,19	8,88	1,00
Calcination : $\theta = 1200^\circ C$, $t = 12$ heures, air	$69,8 \pm 0,4$	$9,1 \pm 0,2$	$1,00 \pm 0,03$

Par ailleurs, l'analyse du diagramme DRX montre que la structure cristalline du PHPUH est isotype de celle du PHPTH. Le système est monoclinique (groupe d'espace $P2_1$, $Z = 2$ [2]) et les paramètres de maille affinés sont : $a = 6,607(4) \text{ \AA}$; $b = 6,957(4) \text{ \AA}$; $c = 11,055(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,27(4)^\circ$ ce qui correspond à un volume de maille de $V = 485,3 \text{ \AA}^3$. La faible diminution de ces paramètres de maille par rapport aux valeurs obtenues pour le

PHPTH est en accord avec la faible différence de rayon ionique entre Th^{4+} ($r_{\text{Th}}^{\text{VIII}}=1,05 \text{ \AA}$) et U^{4+} ($r_{\text{U}}^{\text{VIII}}=1,00 \text{ \AA}$) [40].

Seules les bandes d'absorption de l'uranium tétravalent sont observées sur le spectre d'absorption UV-Visible tandis que celles caractéristiques de l'ion moléculaire uranyle UO_2^{2+} à 404, 420, 430 et 444 nm [41] sont absentes. Comme dans le cas du composé à base de thorium, toutes les bandes d'absorption associées aux modes de vibration de la liaison P-O du groupement PO_4 sont observées sur le spectre d'absorption infrarouge. De plus, les bandes présentes entre 1200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , corrélées à la vibration de déformation $\delta_{\text{dp}}(\text{P-O(H)})$ confirment la présence de groupements HPO_4 [7].

Le comportement du PHPUH en fonction de la température de traitement thermique a été étudié au moyen d'une analyse thermogravimétrique (Figure 24) et par diffraction des rayons X (annexe A3.1.). La perte de masse enregistrée entre 25°C et 200°C , correspondant au départ d'une molécule d'eau par unité formulaire, a permis de confirmer le nombre de molécules d'eau constitutives du solide et de proposer la réaction de précipitation suivante :

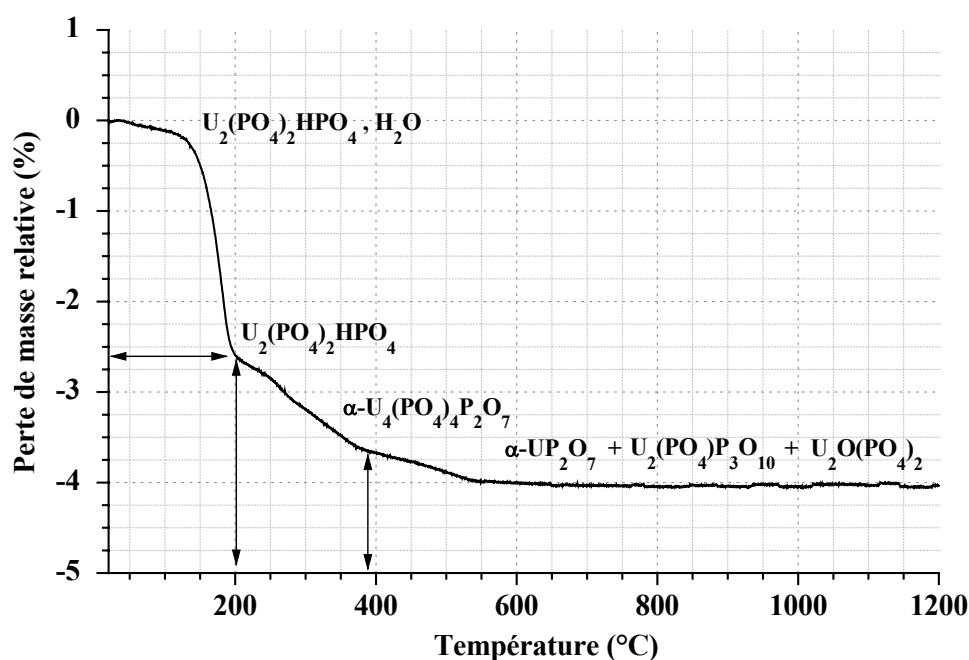
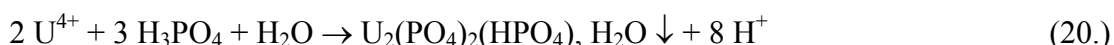
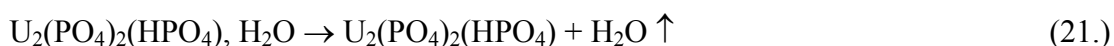
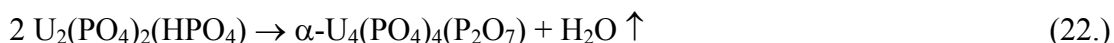


Figure 24. Analyse thermogravimétrique enregistrée sous argon pour le PHPUH [39].

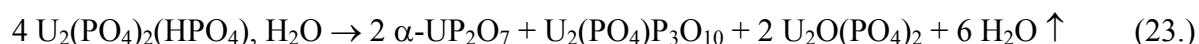
A 200°C , comme cela a déjà été observé pour le PHPTH, la déshydratation du PHPUH conduit sans modification significative du diagramme DRX, à la forme anhydre PHPU selon la réaction suivante :



Une perte de masse correspondant à une demi-molécule d'eau supplémentaire par unité formulaire est ensuite constatée entre 200 et 400°C tandis que le spectre d'absorption infrarouge enregistré à 400°C révèle la présence d'une bande de faible intensité à 752 cm⁻¹, associée à la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$, tandis que le diagramme de diffraction des rayons X demeure quasiment inchangé. Ces résultats, ainsi que ceux de MASE (Tableau 15), semblent confirmer la transformation du PHPU en un composé analogue du α -PDT, dénommé α -PDU, selon la réaction suivante :



Contrairement à α -PDT, α -PDU se révèle peu stable. En effet, la perte de masse se poursuit jusqu'à environ 540°C, attestant de la décomposition du solide. Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons de PHPUH calcinés sous argon à des températures supérieures à 400°C confirment cette décomposition puisque des raies de diffraction attribuées à $\text{U}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [29], à $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ et/ou à $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ sont observées. La réaction globale de décomposition du PHPUH sous argon peut alors s'écrire :



Par ailleurs, les résultats de microanalyses par sonde électronique révèlent que le PHPUH conduit, après traitement thermique à 1200°C sous air, à $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$. La réaction de décomposition globale du PHPUH sous air peut donc s'écrire :



Ces résultats apparaissent cohérents avec ceux reportés dans la littérature concernant les tentatives de synthèse infructueuses de la forme haute température β -PDU : $\beta\text{-U}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [42]. Néanmoins, la précipitation initiale du PHPUH en tant que précurseur permet d'obtenir la forme basse température α -PDU.

Des expériences similaires visant à préparer les composés isotypes à base de plutonium (IV) et de neptunium (IV) ont été menées dans le cadre de la thèse de J. Rousselle au sein du Département de Radiochimie et Procédés du centre CEA de Marcoule [43] simultanément à ce travail. Les synthèses ont été entreprises à partir de solutions contenant l'actinide tétravalent en milieu nitrique et d'acide phosphorique. Le mélange réactionnel, placé à 130°C en bombe hydrothermale durant 3 à 5 semaines, a conduit pour les deux actinides étudiés à des systèmes polyphasés : il semble donc plus difficile de préparer $\text{Pu}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Np}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), \text{H}_2\text{O}$ en tant que phases pures. En revanche, des quantités importantes de plutonium (IV) et de neptunium (IV) ont été introduites dans le PHPTH sous forme de solutions solides comme cela sera exposé par la suite (paragraphe

III.6.). Les différentes phases obtenues lors de la synthèse ainsi que les phases formées après traitement thermique à 1100°C sous air et sous argon sont reportées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Systèmes obtenus lors des tentatives de synthèse de PHPPuH et de PHPNpH [43].

	Pu (IV)	Np (IV)
130°C	$\text{Pu}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), n \text{ H}_2\text{O} + \text{Pu}(\text{OH})\text{PO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, n \text{ H}_2\text{O} + \text{phase inconnue}$
1100°C (air ou argon)	$\alpha\text{-PuP}_2\text{O}_7 + \text{PuPO}_4$	$\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$

III.3.2. Comportement des autres cations tétravalents

Une étude analogue a été développée sur le composé à base de cérium tétravalent. Le précipité, obtenu par mélange de H_3PO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ puis traitement sur banc de sable durant plusieurs jours, présente un diagramme DRX ainsi qu'un spectre d'absorption infrarouge en très bon accord avec ceux du PHPTH et du PHPUH [39]. Ces résultats, ainsi que ceux obtenus par MASE, démontrent l'existence d'un composé à base de cérium (IV), isostructural du PHPTH, de formule $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), \text{H}_2\text{O}$ (PHPCeH) (chapitre II.4., Figure 7). Les paramètres de maille affinés associés s'établissent à : $a = 7,336(4) \text{ \AA}$; $b = 6,260(4) \text{ \AA}$; $c = 10,012(8) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,39(4)^\circ$ ce qui correspond à un volume de maille de $V = 482,6 \text{ \AA}^3$.

Le comportement du PHPCeH en fonction de la température de traitement thermique a été suivi par diffraction des rayons X (annexe A3.2.) et par analyse thermogravimétrique (Figure 25).

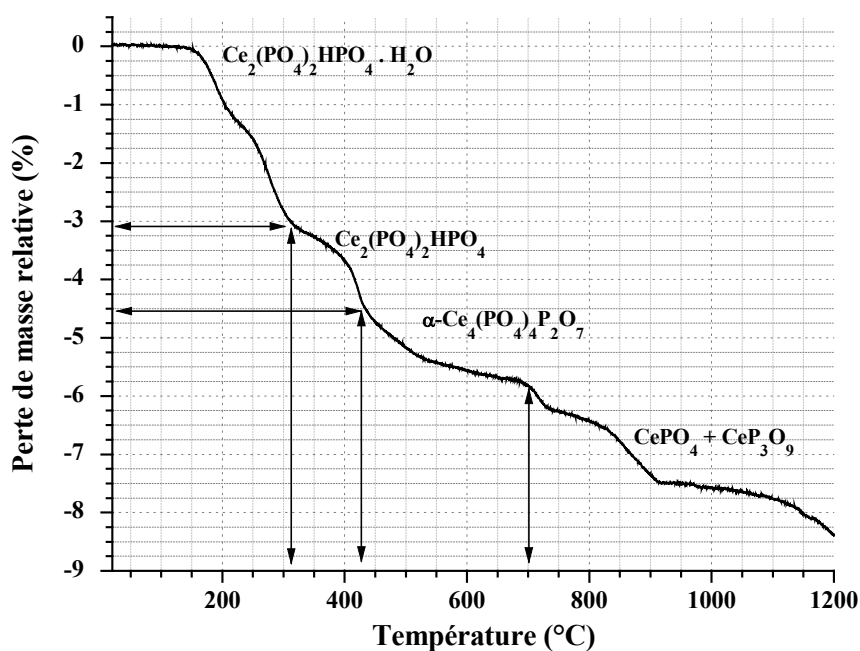
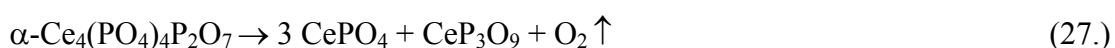
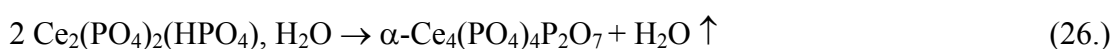
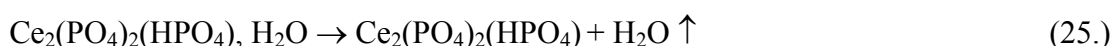


Figure 25. Analyse thermogravimétrique enregistrée pour le PHPCeH [39].

Jusqu'à environ 600°C, le PHPCeH se comporte de manière identique au PHPTH. Une déshydratation entraîne tout d'abord la formation du composé anhydre (PHPCe), puis la condensation des entités HPO_4 en groupements P_2O_7 conduit à une phase isotype du α -PDT, de formule $\alpha\text{-Ce}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ et dénommée α -PDCe. Au-delà de 600°C, des raies de diffraction des rayons X supplémentaires, attribuées à CeP_3O_9 et CePO_4 , apparaissent, attestant du début de décomposition de $\alpha\text{-Ce}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Au-delà de 900°C, seules les raies de diffraction correspondant à la monazite CePO_4 et à CeP_3O_9 sont visibles sur le diagramme, indiquant une décomposition totale de α -PDCe. La série de transformations associée au PHPCeH peut donc s'écrire :



Des tentatives de synthèse de composés isotypes à base d'étain, de hafnium et de zirconium ont toutes échoué. Pour tous les éléments considérés, des produits mal cristallisés ont été préparés après traitement thermique sur banc de sable. Ces solides ont été identifiés comme des hydrogénophosphates de formule $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. En revanche, dans le cas du zirconium, la nature du précipité n'a pas pu être déterminée en raison de son caractère largement amorphe.

III.4. Incorporation de l'uranium (IV) dans la structure du PHPTH

III.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X par la poudre

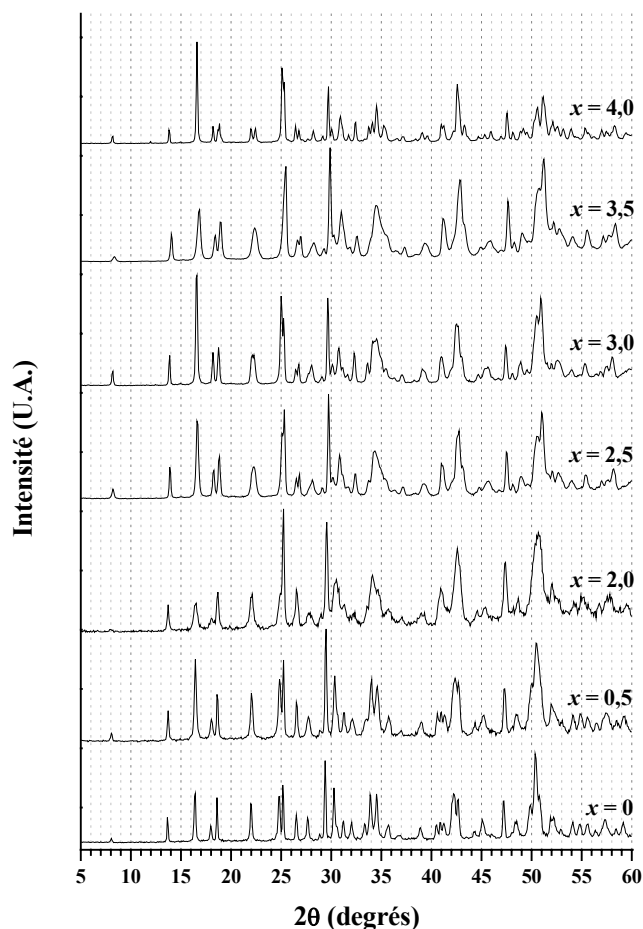
Comme cela vient d'être exposé dans le paragraphe précédent, le comportement de l'uranium (IV) semble suivre celui du thorium lors des étapes de précipitation puis de calcination des solides. Ainsi, deux composés, notés PHPUH et α -PDU, respectivement isotypes du PHPTH et du α -PDT, ont été préparés. De manière à vérifier l'existence d'une solution solide entre le PHPTH et le PHPUH, des diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre ont été enregistrés pour plusieurs échantillons de formule générale attendue $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure 26). Quelle que soit la valeur du taux de substitution x envisagée, toutes les raies des diagrammes correspondent à celles reportées pour le PHPTH [2,23]. Aucune raie supplémentaire n'est relevée ce qui confirme l'obtention d'échantillons monophasés. Toutefois, de légères différences de l'intensité relative des raies sont observées sur les diagrammes. Comme pour le PHPTH, la morphologie des échantillons de PHPTUH s'avère particulièrement sensible aux conditions de synthèse et au taux de substitution du thorium par l'uranium (IV) comme cela sera discuté dans la partie III.4.4. Ces différences de morphologie sont à l'origine de l'existence d'orientations préférentielles des grains se traduisant par des modifications de l'intensité relative. De plus, comme cela a déjà été mentionné pour le PHPTH, les conditions de synthèse influencent l'état de cristallisation des échantillons : en effet, une variation sensible de la largeur de raie à mi-hauteur est observée selon la température et la durée de chauffage employées. Les paramètres de maille affinés à l'aide du logiciel U-Fit [44] en considérant le système monoclinique reporté pour le PHPTH [2,23] sont rassemblés dans le Tableau 17 pour les différentes valeurs de x étudiées.

La variation des paramètres et du volume de maille en fonction du taux de substitution du thorium, x , est représentée sur la Figure 27 tandis que les équations des droites obtenues par régression linéaire sont reportées dans le Tableau 18. La décroissance linéaire de ces paramètres de maille est en accord avec le remplacement progressif des atomes de thorium par les atomes d'uranium tétravalent au sein de la structure cristalline. La loi de Végard est donc ici parfaitement vérifiée pour l'ensemble des valeurs de x étudiées ce qui confirme l'existence d'une solution solide continue entre le PHPTH et le PHPUH. De plus, en raison des valeurs proches des rayons ioniques du thorium et de l'uranium (IV) en coordinence VIII (respectivement de 1,05 Å et de 1,00 Å [40]), les valeurs des paramètres et du volume de maille sont peu affectées par cette substitution. Leur variation relative atteint respectivement 1,4 %, 1,0 % et 1,4 % pour les paramètres a , b et c tandis que l'angle β demeure quasiment constant ($107,31^\circ \leq \beta \leq 107,40^\circ$). La diminution relative du volume associé s'établit ainsi à 3,8 % entre le PHPTH et le PHPUH.

Tableau 17. Paramètres et volume de maille des échantillons de formule $Th_{2-x/2}U_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O [45].

	$x = 0$	$x = 0,16$ *	$x = 0,32$ *	$x = 0,50$	$x = 1,00$
a (Å)	6,695(1)	6,690(2)	6,685(2)	6,683(2)	6,669(2)
b (Å)	7,024(1)	7,026(2)	7,023(2)	7,018(2)	7,007(2)
c (Å)	11,205(3)	11,194(6)	11,194(4)	11,196(4)	11,164(5)
β (°)	107,35	107,31(3)	107,36(4)	107,31	107,32
V (Å ³)	503,0 \pm 1,0	502,3 \pm 1,0	501,6 \pm 1,0	501,4 \pm 1,0	498,0 \pm 1,0
	$x = 1,50$	$x = 1,60$	$x = 2,00$	$x = 2,24$ *	$x = 2,50$
a (Å)	6,658(2)	6,653(2)	6,642(4)	6,630(4)	6,634(13)
b (Å)	7,001(2)	6,999(3)	6,992(4)	7,001(7)	6,984(10)
c (Å)	11,148(3)	11,142(3)	11,122(11)	11,112(6)	11,088(23)
β (°)	107,36	107,31	107,36	107,31	107,40(4)
V (Å ³)	496,0 \pm 1,0	495,3 \pm 1,0	493,0 \pm 1,0	492,4 \pm 1,0	490,2 \pm 1,0
	$x = 3,12$ *	$x = 3,50$	$x = 4,00$		
a (Å)	6,614(5)	6,609(9)	6,607(4)		
b (Å)	6,981(7)	6,980(13)	6,957(4)		
c (Å)	11,078(10)	11,050(20)	11,055(6)		
β (°)	107,32(8)	107,34(5)	107,27(4)		
V (Å ³)	488,4 \pm 1,0	486,7 \pm 1,0	485,3 \pm 1,0		

* Valeurs obtenues d'après les résultats de MASE.

Figure 26. Diagrammes DRX de $Th_{2-x/2}U_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O ($\theta = 150^\circ C$, $t = 1$ semaine) [45].

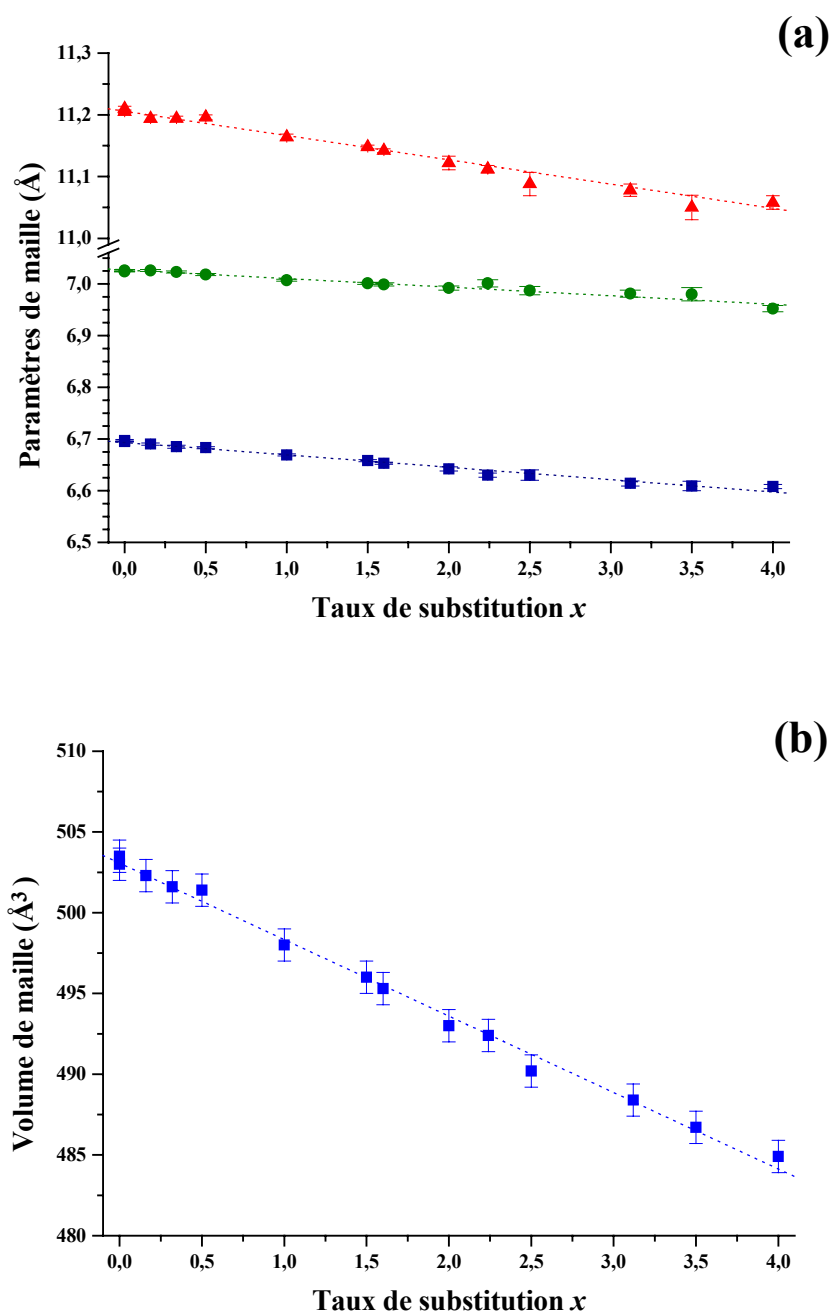


Figure 27. Variation des paramètres de maille de $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) : a (■), b (●), c (▲) ; et du volume de maille (b) en fonction du taux de substitution x [45].

Tableau 18. Variation des paramètres et du volume de maille de $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en fonction de x [45].

a (Å)	$6,693(2) - 0,024(1) x$
b (Å)	$7,027(2) - 0,017(1) x$
c (Å)	$11,206(2) - 0,0392(13) x$
V (Å ³)	$503,07 (\pm 0,21) - 4,73 (\pm 0,10) x$

III.4.2. Analyses chimiques

L'homogénéité et la composition chimique des solutions solides de PHPTUH préparées ($\theta = 150^\circ\text{C}$, $t = 1$ semaine) ont été vérifiées au moyen de microanalyses par sonde électronique et d'analyses par PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Pour plusieurs taux de substitution x , les résultats sont reportés dans le Tableau 19 et comparés aux valeurs obtenues pour le PHPTH et le PHPUH. Les compositions déterminées sont aussi reportées dans le diagramme ternaire $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (Figure 28). Pour tous les échantillons considérés, les pourcentages massiques et les rapports molaires apparaissent en très bon accord avec ceux calculés en considérant la formulation générale $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Néanmoins, certains solides présentent des rapports molaires $\text{U}/(\text{U}+\text{Th})$ légèrement plus faibles qu'attendu. Ce défaut d'uranium est lié, d'une part, à la présence d'une faible quantité d'uranyle dans la solution initiale, lequel ne précipite pas dans nos conditions expérimentales et, d'autre part, à l'oxydation partielle de l'uranium (IV) en uranyle (jusqu'à 5-10 % en mole) lors de l'étape de précipitation. Toutefois, une réduction de la durée du traitement pourrait minimiser cette seconde contribution, conduisant ainsi à des solides de "stœchiométrie cationique" voisine de celle attendue.

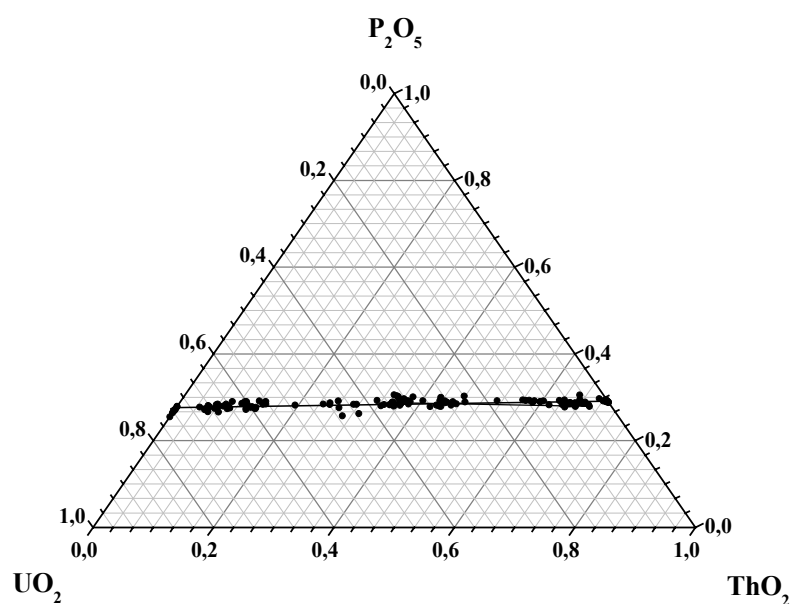


Figure 28. Représentation des résultats de MASE relatifs aux solutions solides de PHPTUH dans le diagramme ternaire $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (exprimés en pourcentages massiques) [45].

Pour tous les échantillons considérés, le rapport molaire $(\text{U}+\text{Th})/\text{PO}_4$ demeure invariablement voisin de $2/3$ (Tableau 19 et Figure 28) ce qui confirme que l'excès initial d'acide phosphorique, introduit de manière à assurer la précipitation quantitative des cations, n'influence pas le rapport $(\text{U}+\text{Th})/\text{PO}_4$ dans les solides préparés quelle qu'en soit la composition. Ce résultat est cohérent avec ceux déjà reportés pour le PHPTH (paragraphe

III.1.2., Tableau 10). Ce rapport molaire, caractéristique du PHPTH, des deux formes du PDT, et des solutions solides associées, a aussi été vérifié pour le PHPUH. Les échantillons synthétisés apparaissent donc homogènes à l'échelle micrométrique voire submicrométrique (ce qui sera vérifié par la suite). Comme cela était attendu d'après les résultats de diffraction des rayons X, aucune phase minoritaire n'a été détectée lors des analyses, confirmant que tous les solides préparés sont purs et monophasés.

Tableau 19. Résultats des analyses par PIXE et MASE des solutions solides $Th_{2-x/2}U_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O [45].

Echantillon	Th (% mas.)	U (% mas.)	P (% mas.)	(U+Th)/P	U/(Th+U)
$Th_2(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	60,4	0	12,1	0,67	0
PIXE	$64,3 \pm 3,1$	---	$12,4 \pm 0,6$	$0,69 \pm 0,04$	---
MASE	$61,5 \pm 0,5$	---	$12,2 \pm 0,2$	$0,67 \pm 0,02$	---
$Th_{1,9}U_{0,1}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	57,4	3,1	12,1	0,67	0,05
PIXE	$60,5 \pm 3,0$	$2,5 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,6$	$0,68 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,01$
MASE	$56,8 \pm 1,0$	$4,4 \pm 1,0$	$12,4 \pm 0,3$	$0,66 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,02$
$Th_{1,8}U_{0,2}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	54,3	6,2	12,1	0,67	0,1
PIXE	$59,2 \pm 3,0$	$4,3 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,6$	$0,69 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,02$
MASE	$56,3 \pm 1,3$	$5,4 \pm 1,2$	$12,1 \pm 0,2$	$0,68 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$
$ThU(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	30,0	30,7	12,0	0,67	0,5
PIXE	$31,9 \pm 1,6$	$31,7 \pm 1,6$	$12,0 \pm 0,6$	$0,65 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,03$
MASE	$30,7 \pm 0,8$	$30,9 \pm 0,9$	$12,2 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$
$Th_{0,8}U_{1,2}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	23,9	36,8	12,0	0,67	0,6
PIXE	$27,6 \pm 1,4$	$36,0 \pm 1,8$	$11,9 \pm 0,6$	$0,65 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,03$
MASE	$26,3 \pm 3,9$	$35,8 \pm 4,2$	$12,0 \pm 0,4$	$0,68 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,06$
$Th_{0,4}U_{1,6}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	11,9	49,0	12,0	0,67	0,8
PIXE	$13,8 \pm 0,7$	$50,4 \pm 2,5$	$11,6 \pm 0,6$	$0,67 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,04$
MASE	$10,5 \pm 0,9$	$51,7 \pm 0,9$	$11,9 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,01$
$Th_{0,2}U_{1,8}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	6,0	55,0	11,9	0,67	0,9
PIXE	$6,5 \pm 0,3$	$57,5 \pm 2,9$	$11,8 \pm 0,6$	$0,66 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,05$
MASE	$5,0 \pm 1,1$	$57,5 \pm 1,3$	$11,8 \pm 0,2$	$0,69 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,02$
$U_2(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O					
Calc.	0	61,0	11,9	0,67	1
PIXE	---	$64,1 \pm 3,2$	$11,7 \pm 0,6$	$0,67 \pm 0,04$	---
MASE	---	$63,1 \pm 0,6$	$11,5 \pm 0,3$	$0,71 \pm 0,03$	---

III.4.3. Caractérisation des solutions solides de PHPTUH par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge

Afin de compléter cette étude, les solutions solides de PHPTUH ont été caractérisées par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge. Les spectres d'émission Raman et d'absorption infrarouge enregistrés à température ambiante pour une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) (Figure 29) apparaissent cohérents avec ceux déjà reportés pour le PHPTH (paragraphe III.1.3., Figure 11). Les bandes correspondant aux différents modes de vibration des groupements PO_4 (ν_s , ν_{as} , δ_s et δ_{as}) sont observées sur les deux spectres conformément à ce qui était attendu d'après les études précédentes. L'attribution de certaines bandes demeure néanmoins délicate. En effet, celles relevées entre 930 cm^{-1} et 970 cm^{-1} sur le spectre infrarouge peuvent être attribuées à trois vibrations différentes : $\nu_s(\text{P-O})$, $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ et $\delta_{hp}(\text{P-O-H})$. Si l'absence de bande correspondant à la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$ sur le spectre Raman du PHPTUH confirme l'absence de groupements P_2O_7 , il est en revanche très difficile de différencier les vibrations $\nu_s(\text{P-O})$ et $\delta_{hp}(\text{P-O-H})$ puisque le composé comporte à la fois des groupements phosphate et hydrogénophosphate. De plus, la vibration $\delta_{hp}(\text{P-O-H})$ peut aussi résulter de la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface de l'échantillon et faiblement liées à des atomes de phosphore. Cette hypothèse est renforcée par la présence de bandes d'absorption caractéristiques de l'eau sur le spectre infrarouge confirmant l'hydratation du solide.

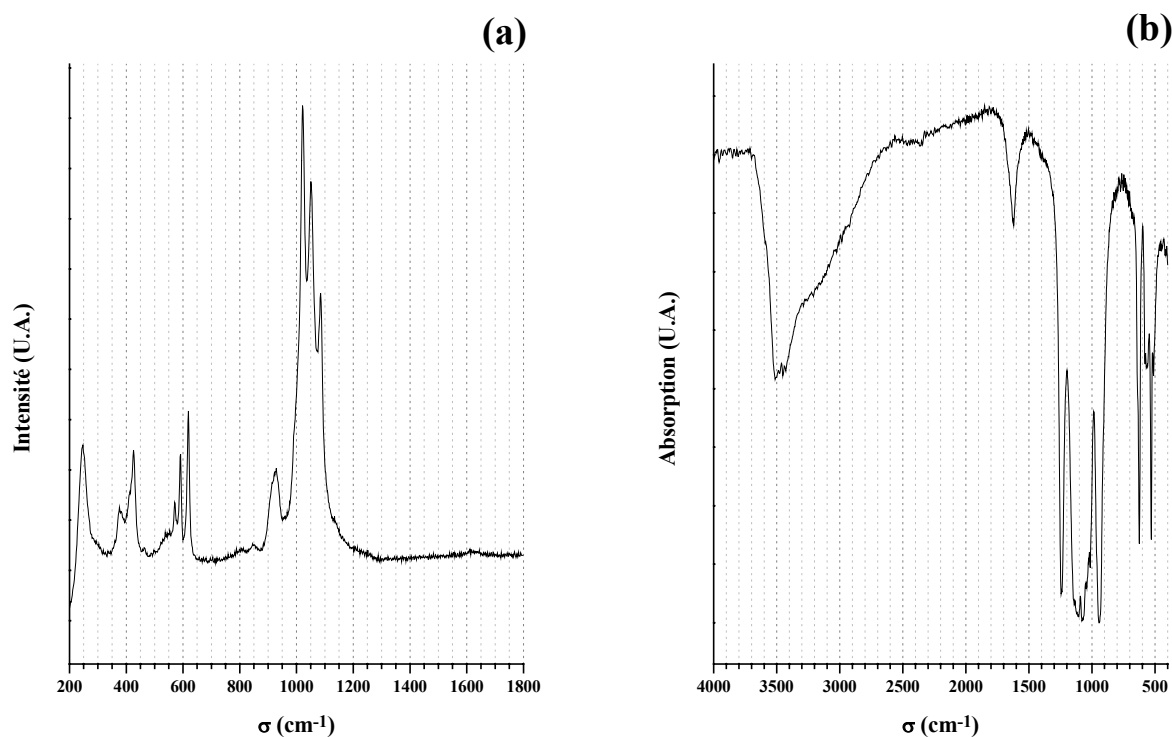


Figure 29. Spectres Raman (a) et d'absorption infrarouge (b) d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) [45].

Tableau 20. Attribution des bandes (exprimées en cm^{-1}) observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$).

	δ_s (P-O)	δ_{as} (P-O)	ν_s (P-O)	δ_{hp} (P-O-(H))	ν_{as} (P-O)	δ_{dp} (P-O-(H))
Raman	375 - 430	570 - 620	<----- 925 ----->		1020 - 1085	N.O.
IR	N.O.	500 - 650	<----- 930-970 ----->		1000 - 1150	1250

N.O. : non observé

III.4.4. Caractérisation des solutions solides de PHPTUH par MEB et par MET

Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des solutions solides de PHPTUH ont été effectuées pour plusieurs taux de substitution du thorium par l'uranium (IV) dont $x = 0,4$ (Figures 30a et 30c) et $x = 3,2$ (Figures 30d et 30f). Pour ces deux compositions, les grains présentent une taille moyenne de 2 à 5 μm environ. La morphologie des grains (texture en feuillets) permet d'expliquer les variations d'intensités relatives liées à des orientations préférentielles des cristaux au sein du solide (Figure 30b).

D'autre part, des agrégats de plus grande taille (10 à 15 μm) sont aussi observés sur plusieurs micrographies (Figures 30a et 30d). L'analyse de sections polies (Figures 30e et 30f) montre que ces agrégats sont constitués des cristaux micrométriques décrits précédemment. Ces derniers s'organisent de façon radiale autour d'un centre creux, conduisant ainsi à une texture sphérulitique pouvant résulter de la déshydratation du gel initialement formé lors de la préparation du composé. La composition chimique du solide semble influencer l'occurrence de ces agrégats puisqu'une série de micrographies réalisées pour différentes valeurs de x indique une occurrence plus importante lorsque le taux de substitution est voisin de 2. Une telle morphologie a aussi été observée sur des échantillons traités à 400°C sous atmosphère inerte malgré la transformation du PHPTUH en α -PDTU consécutive à la déshydratation du solide puis à la transformation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 .

De plus, des micrographies d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) ont été réalisées en utilisant les différents modes disponibles de Microscopie Electronique à Transmission (MET) : Fond Clair Contrasté (Figures 31a et 31b), Fond Noir (Figures 31c et 31d), Franges de Réseau (Figure 31e) et Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS, Figure 31f).

Les observations en mode de Fond Clair Contrasté sont cohérentes avec la morphologie décrite lors des études par MEB. En effet, les grains se présentent sous la forme d'agrégats constitués de petits cristaux parallélépipédiques d'environ 1 μm de longueur et 100 nm d'épaisseur ce qui conduit à une orientation préférentielle selon le plan (a,b) perturbant la détermination des paramètres de maille par DEAS lors de cette étude.

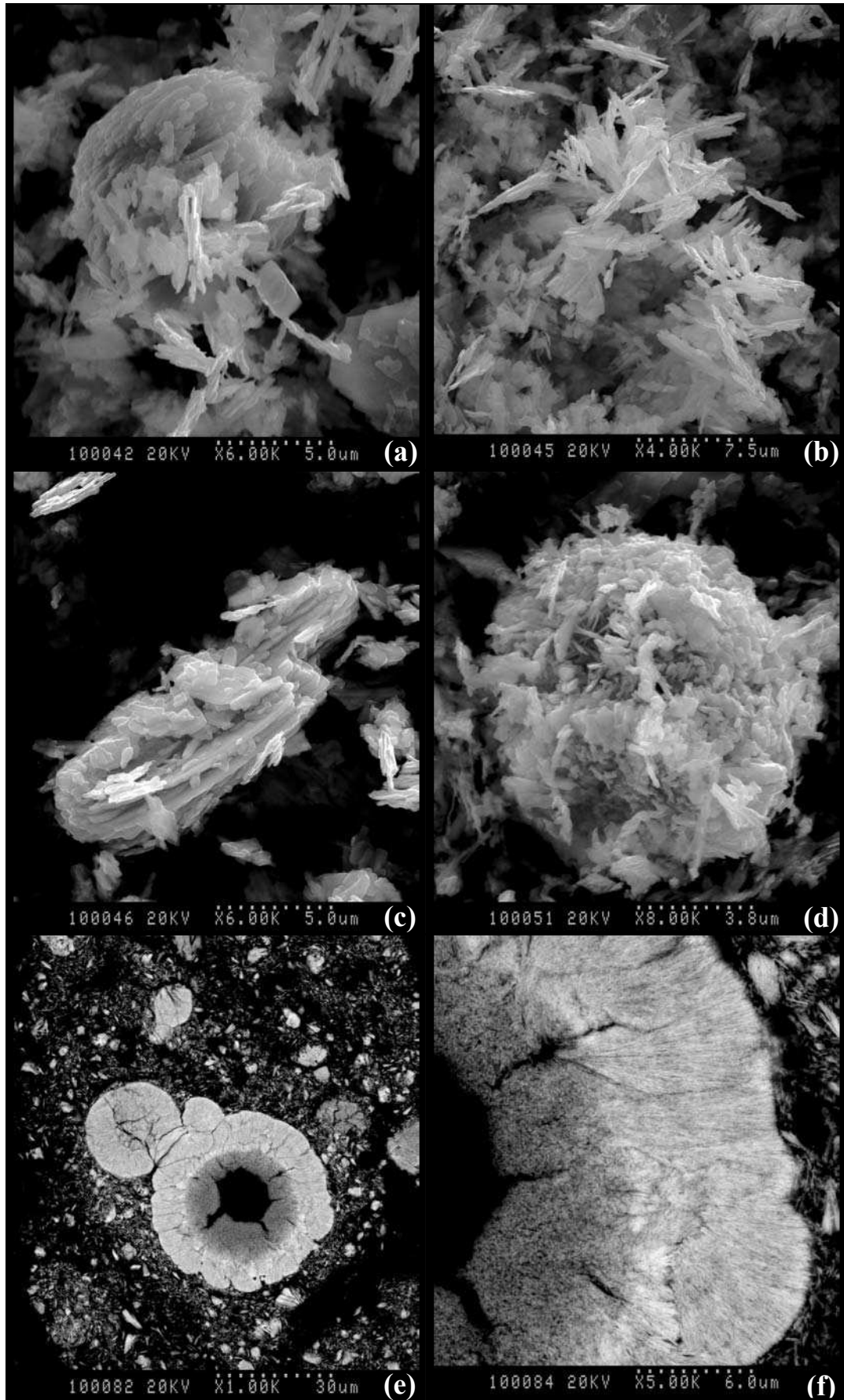


Figure 30. Observations par MEB de $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ pulvérulent pour $x = 0,4$ (a-c) et $x = 3,2$ (d) et dans le cas d'une section polie pour $x = 3,2$ (e,f) [45].

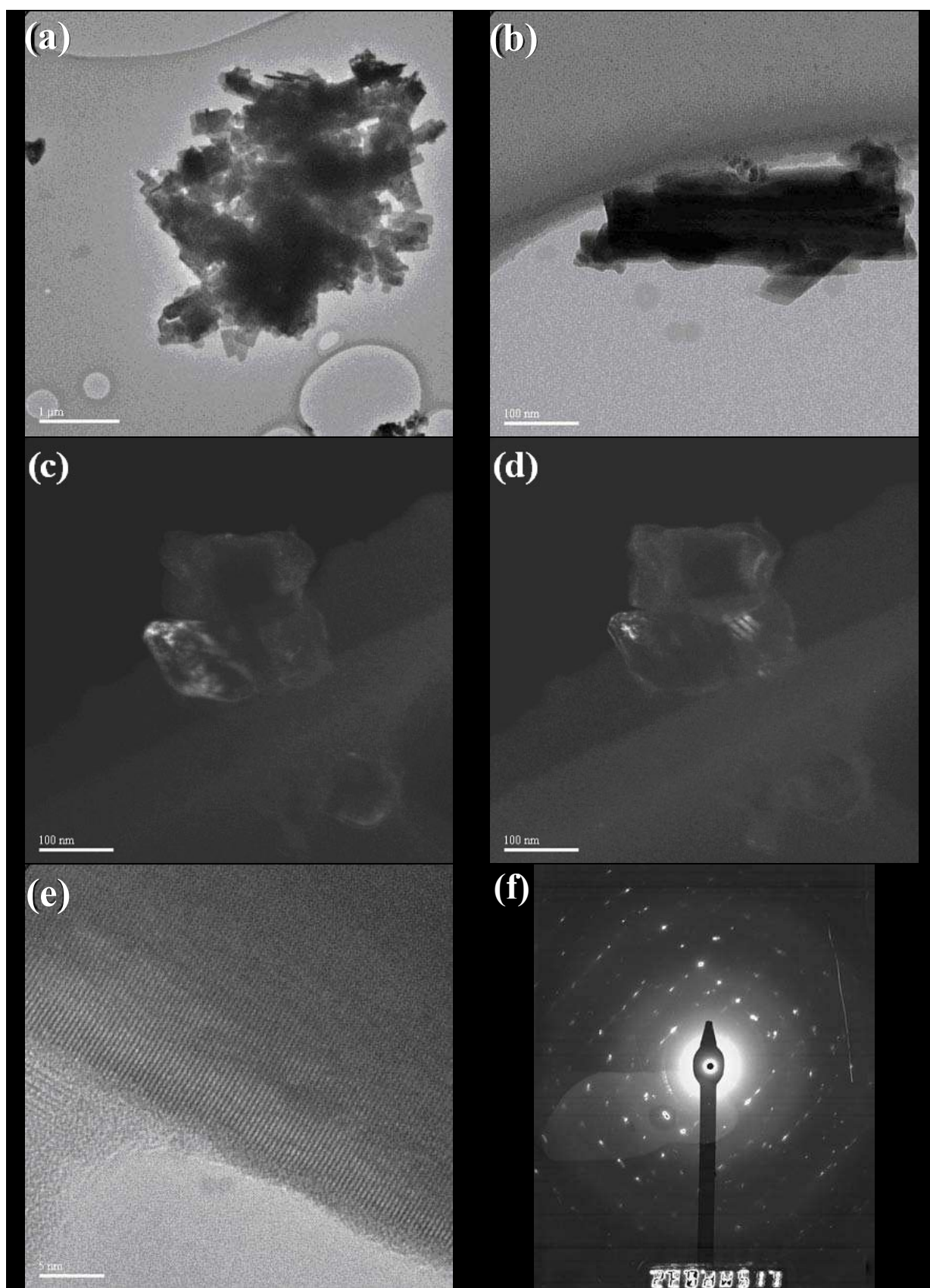


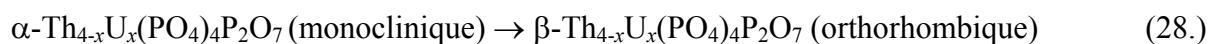
Figure 31. Observations par MET du PHPTH ($x = 1,6$) : Fond Clair Contrasté (a,b), Fond Noir (c,d), Franges de Réseau (e) et Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (f) [45].

La cristallinité de l'échantillon et la taille des domaines cohérents au sein des grains ont été vérifiées en utilisant le mode de Fond Noir pour plusieurs positions azimutales du faisceau électronique (90° et 180° dans nos conditions expérimentales). L'échantillon paraît parfaitement cristallisé puisque les particules apparaissant éclairées pour un angle de 90° (Figure 31c) sont assombries pour une position azimutale de 180° (Figure 31d). Ceci montre que les plans de Bragg sont parfaitement localisés et définis dans l'espace réciproque. L'observation de Franges de Réseau jusqu'à la périphérie des échantillons confirme aussi le bon état de cristallinité des solides (Figure 31e). Enfin, aucune phase amorphe n'a été mise en évidence à l'échelle nanométrique : en effet, le cliché de DEAS (Figure 31f, correspondant à la zone observée sur la Figure 31b) ne présente pas de halo caractéristique de phases amorphes.

III.5. Comportement des solutions solides de PHPTUH lors du traitement thermique

III.5.1. Variation des diagrammes de diffraction des rayons X

Comme pour le PHPTH, le comportement des solutions solides de PHPTUH a été suivi *in situ* par diffraction des rayons X entre 25 et 1175°C pour plusieurs compositions, dont $x = 0,4$ (Figure 32a) et $x = 3,6$ (Figure 32b), en fonction de la température de traitement thermique. Il apparaît que, pour des valeurs de x inférieures à 2,8, leur comportement est comparable à celui observé pour le PHPTH. En effet, le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour $x = 0,4$ varie peu entre 25°C et 850°C ce qui confirme l'absence de modification structurale importante sur cet intervalle de température lors de la transformation du PHPTUH en PHPTU puis en α -PDTU. Au-delà de 850°C, l'apparition de raies supplémentaires confirme la transformation du α -PDTU en β -PDTU selon la réaction :



Cette transition de phase paraît complète à 950°C puisque toutes les raies observées correspondent à celles déjà reportées dans la littérature pour les solutions solides de β -PDTU. Des expériences complémentaires ont permis de vérifier que le solide était stable jusqu'à 1300°C ; la présence d'éventuelles phases secondaires telles que α -MP₂O₇, M₂(PO₄)(P₃O₁₀) ou M₂O(PO₄)₂ (M = Th et/ou U) a été écartée suite à l'examen des données obtenues à cette température.

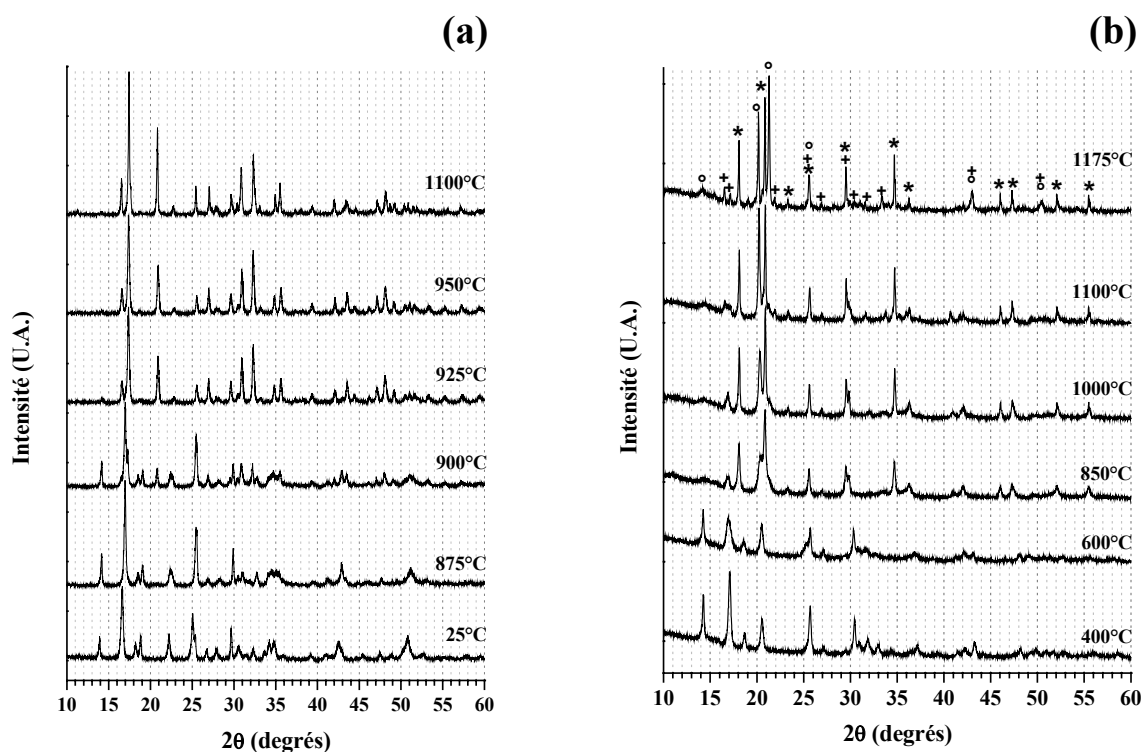


Figure 32. Variation des diagrammes de diffraction des rayons X de solutions solides de PHPTUH enregistrés *in situ* en fonction de la température pour $x = 0,4$ (a) et pour $x = 3,6$ (b) [45].
Raies caractéristiques de : β -PDTU (+), $U_{2-w}Th_wO(PO_4)_2$ (○) et $\alpha-Th_{1-z}U_zP_2O_7$ (*).

Des études précédentes, menées sur des solides préparés par évaporation directe, ont montré qu'une solution solide de β -PDTU existe pour $x \leq 3,0$ [46]. Pour des taux de substitution plus importants, des solides polyphasés sont systématiquement préparés après traitement thermique à haute température. Des résultats comparables ont été obtenus lors du traitement de $Th_{0,2}U_{1,8}(PO_4)_2(HPO_4) \cdot H_2O$ à haute température. Pour une telle composition, le PHPTUH présente dans un premier temps un comportement analogue à celui du PHPTH. Dans ces conditions, la transformation du PHPTU en α -PDTU se produit pour $\theta \geq 250^\circ C$, ce dernier composé étant stable jusqu'au moins $600^\circ C$. Au-delà de cette température, l'apparition de raies de diffraction supplémentaires traduit la formation de phases secondaires. L'indexation de ces raies montre que le solide est progressivement transformé en un système polyphasé constitué de β -PDTU, de $\alpha-Th_{1-z}U_zP_2O_7$ et de $U_{2-w}Th_wO(PO_4)_2$.

III.5.2. Résultats d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

Des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle enregistrées pour une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) (Figure 33) conduisent à des résultats comparables à ceux obtenus pour le PHPTH. En effet, la perte de masse globale observée jusqu'à 300-350°C s'établit à 3,8 % ce qui correspond au départ de 1,6 molécules d'eau par unité formulaire $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, $n \text{ H}_2\text{O}$. Cette perte de masse a été attribuée, comme dans le cas du PHPTH, à la déshydratation du PHPTUH (associée au pic endothermique intense observé sur la courbe d'ATD à 190°C) puis à la condensation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 conduisant à la formation du α -PDTU (correspondant au second pic endothermique, de faible intensité, observé sur la courbe d'ATD à 250°C environ). Dans ces conditions, la valeur de n peut être admise comme étant égale à l'unité, conformément à ce qui était attendu d'après les résultats déjà reportés pour le PHPTH. Par la suite, aucune perte de masse significative n'est observée sur la courbe d'ATG jusqu'à 1300°C.

Un pic exothermique de faible intensité est observé vers 960°C sur la courbe d'ATD. Celui-ci est corrélé à la transition α -PDTU \rightarrow β -PDTU. L'insertion d'uranium tétravalent au sein de la structure cristalline du PDT ne semble donc pas modifier significativement le domaine d'existence des différentes phases en terme de température. Enfin, l'absence de perte de masse entre 1000°C et 1300°C confirme la stabilité du β -PDTU jusqu'à cette température.

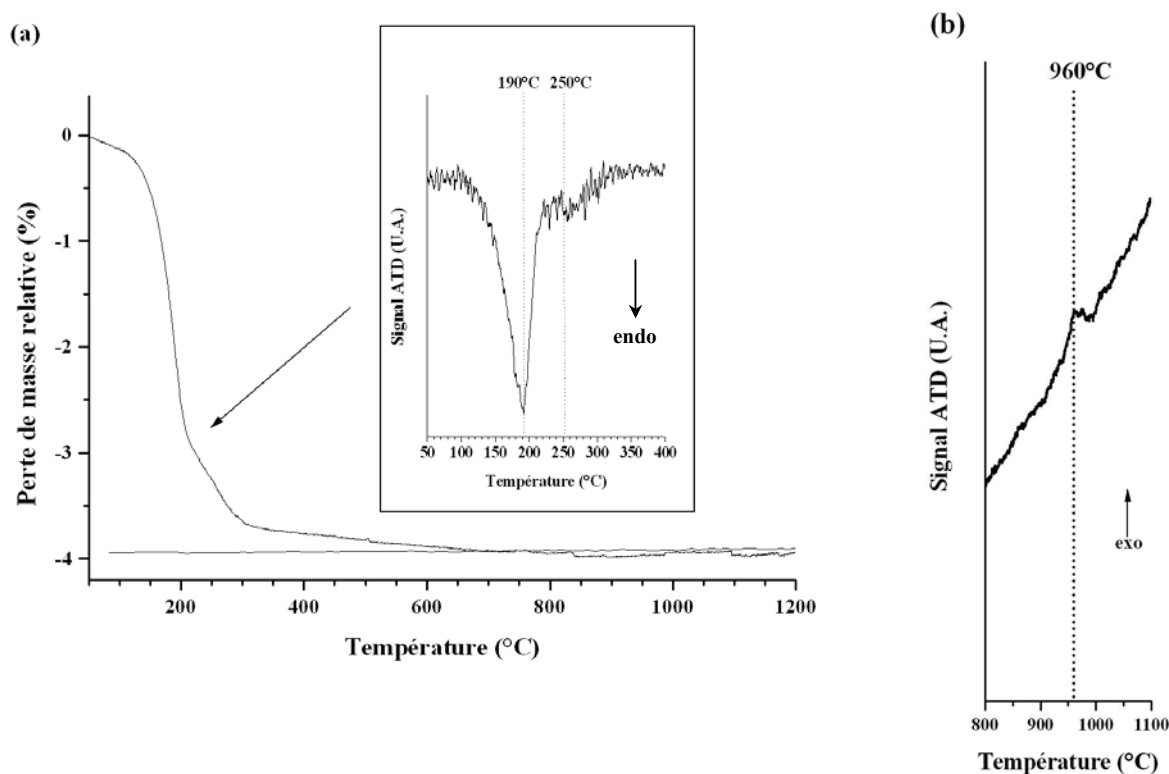


Figure 33. Analyse thermogravimétrique de $\text{Th}_{1,2}\text{U}_{0,8}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entre 50 et 1200°C (a) et, entre 800 et 1100°C, analyse thermique différentielle (b) [45].

III.5.3. Caractérisation des solutions solides de PHPTUH par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge

La séquence réactionnelle conduisant au β -PDT, précédemment établie à partir du PHPTH, a été vérifiée dans le cas des solutions solides de PHPTUH. Dans ce but, des spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés pour plusieurs températures de traitement thermique comprises entre 25°C et 1250°C (Figure 34b). De même, des spectres Raman enregistrés *in situ* entre 25 et 250°C ont permis de suivre le comportement du composé (Figure 34a). Une proposition d'attribution des bandes observées est présentée dans le Tableau 21.

Quelques différences sont observées entre le spectre enregistré à température ambiante et ceux enregistrés entre 200°C et 950°C pour la phase α -PDTU. Toutes les bandes associées aux modes de vibration (ν_{as} , ν_s , δ_{as} et δ_s) de la liaison P-O du groupement PO_4 [13] demeurent visibles alors qu'une bande supplémentaire à 770 cm^{-1} (IR) et 776 cm^{-1} (Raman) apparaît pour des températures supérieures à 200°C. Comme pour le PHPTH, cette bande est corrélée à la vibration d'élongation symétrique du pont P-O-P traduisant la condensation des entités HPO_4 en groupements P_2O_7 [47-49] et confirmant la transformation du PHPTUH en α -PDTU. Cette transformation semble donc intervenir à une température sensiblement plus basse que dans le cas du PHPTH. Au-delà de 250°C, les spectres ne semblent pas modifiés jusqu'à l'observation de la transition de phase du α -PDTU en β -PDTU. Cette étape intervient vers 950°C et est clairement identifiée sur le spectre infrarouge par l'éclatement de la bande d'absorption correspondant à la vibration $\nu_s(P-O-P)$ en deux composantes situées vers 705 cm^{-1} et 740 cm^{-1} comme cela a été observé pour le β -PDT.

Par ailleurs, la présence des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau sur les spectres d'absorption infrarouge enregistrés en dessous de 950°C confirme le caractère fortement hygroscopique des solutions solides de PHPTUH, de PHPTU et de α -PDTU. En effet, le composé totalement déshydraté après traitement à 400°C réadsorbe environ une demi-molécule d'eau lors du refroidissement jusqu'à température ambiante. Ce comportement a aussi été observé sur des échantillons laissés au contact de l'air durant plusieurs jours.

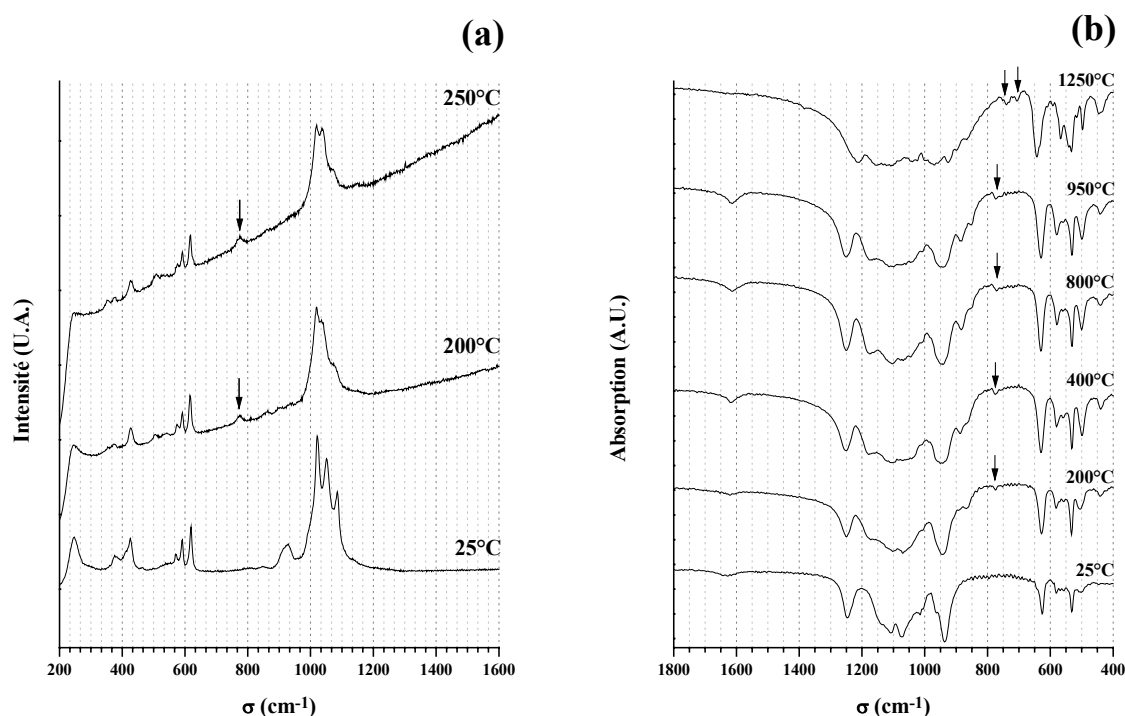
Enfin, une bande d'absorption de très faible intensité vers 850 cm^{-1} a été observée sur les spectres d'émission Raman de certains échantillons. Celle-ci peut être corrélée à la présence de très faibles quantités d'uranium (VI) sous forme d'ion moléculaire uranyle [50], probablement présentes dans des phases mineures à la surface des grains. En effet, cette bande correspondant à la vibration $\nu_1(U=O)$ est généralement très intense [50]. Par ailleurs, des expériences XPS menées sur des solutions solides de PHPTUH n'ont pas révélé la présence de quantités significatives d'uranyle à la surface des échantillons [51].

Tableau 21. Attribution des bandes (exprimées en cm^{-1}) observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) [45].

	δ_s (P-O)	δ_{as} (P-O)	ν_s (P-O-P)	ν_{as} (P-O-P)	ν_s (P-O)	δ_{hp} (P-O-(H))	ν_{as} (P-O)	δ_{dp} (P-O-(H))
Raman								
PHPTU	375 - 430	570 - 620	---	---	<-----925----->		1020 - 1085	N.O.
α -PDTU*	350 - 425	500 - 620	776	945	N.O.	---	1025 - 1145	N.O.
IR								
PHPTU	N.O.	500 - 650	---	<-----930-970----->			1000 - 1150	1250
α -PDTU*	440	500 - 650	770	<-----890-970----->			1000- 1200	1252

N.O. : non observé

* Préparé après traitement thermique entre 200°C et 950°C


 Figure 34. Variation des spectres d'émission Raman (a) et d'absorption infrarouge (b) d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,6$) en fonction de la température de calcination [45]. Les bandes d'absorption associées à la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$ sont indiquées par des flèches.

III.5.4. Résultats de microanalyses par sonde électronique

L'homogénéité des solutions solides de β -PDTU, particulièrement en ce qui concerne la répartition des actinides, a été vérifiée à l'aide de mesures statistiques de MASE entreprises sur des échantillons de $\beta\text{-Th}_{2,4}\text{U}_{1,6}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ préparés par traitement thermique à 1250°C à partir de précurseurs obtenus par évaporation directe et par précipitation. Pour chaque échantillon, 50 analyses ont été effectuées : les variations du rapport molaire $\text{U}/(\text{U}+\text{Th})$ ont été étudiées et les compositions chimiques déterminées ont été représentées dans le diagramme ternaire $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (Figure 35).

Comme cela était attendu, le rapport molaire $(U+Th)/PO_4$ demeure égal à $2/3$ pour tous les solides étudiés. De plus, les échantillons préparés *via* la précipitation de PHPTUH apparaissent plus homogènes. Le rapport molaire $U/(U+Th)$ varie entre 0,27 et 0,39 (moyenne : $0,32 \pm 0,03$) tandis qu'il s'étend de 0,33 à 0,51 (moyenne : $0,41 \pm 0,05$) pour les échantillons préparés par évaporation directe. De plus, il semble que, pour ces derniers, le rapport molaire suive une distribution bimodale pour laquelle la première population est centrée autour de 0,40 et la seconde vers 0,49. La précipitation initiale de solutions solides de PHPTUH, plus homogènes que les résidus "d'évaporation directe", conduit donc, après calcination, à des solides présentant une répartition des cations plus homogène.

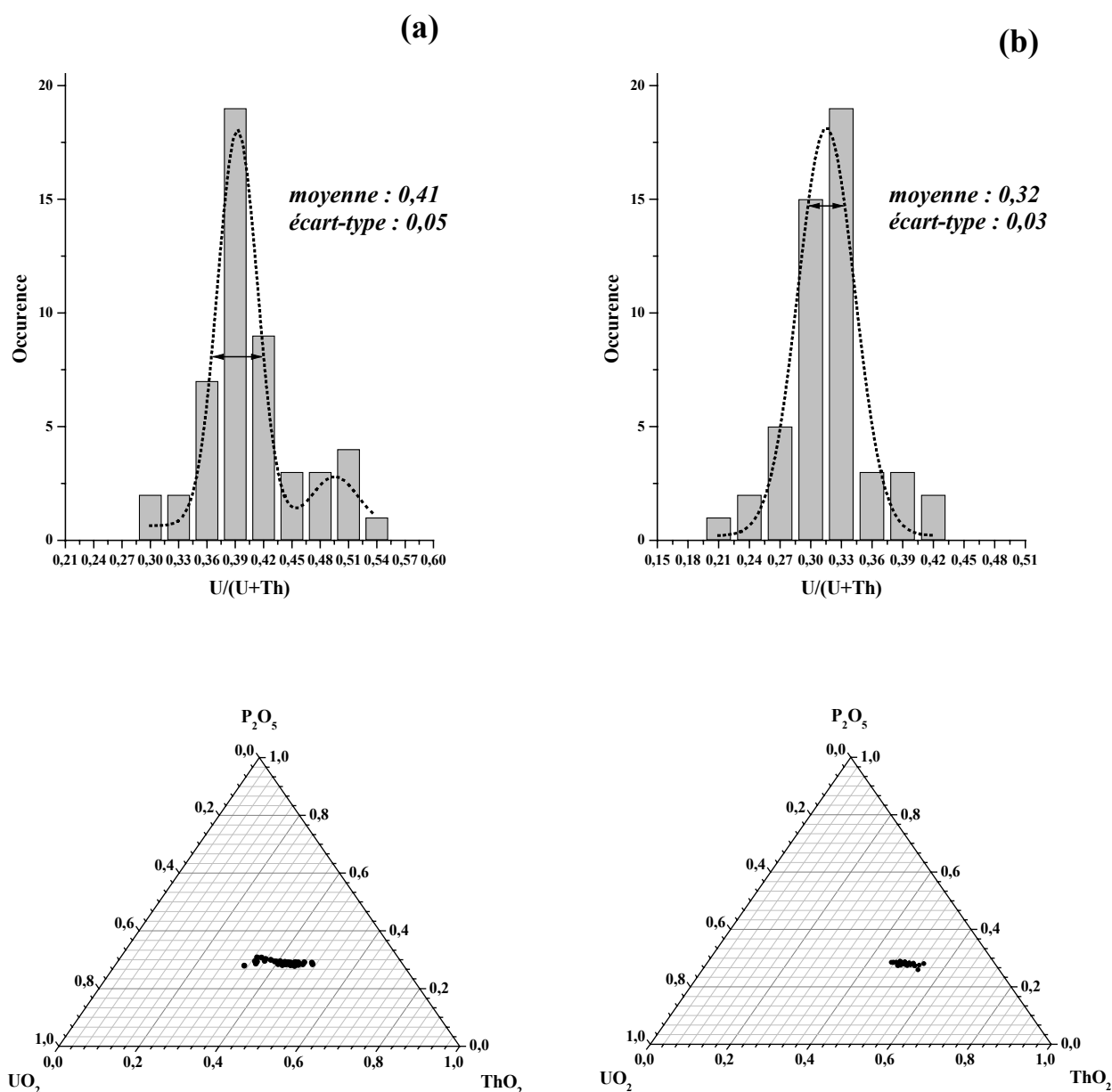


Figure 35. Répartition statistique du rapport molaire $U/(U+Th)$ et représentation dans le diagramme ternaire ThO_2 - UO_2 - P_2O_5 (valeur exprimées en pourcentages massiques) : synthèses par évaporation directe (a) et par précipitation (b) [45].

Toutefois, comme cela a déjà été mentionné, la précipitation de PHPTUH s'accompagne de l'oxydation partielle de l'uranium tétravalent en uranyle (de 5 à 10 % en mole). Dans les conditions expérimentales retenues pour cette étude, l'ion moléculaire uranyle n'est pas entraîné par coprécipitation dans le précipité initial ce qui conduit à l'appauvrissement du solide final en uranium (rapport molaire moyen $U/(U+Th)$ égal à 0,32 contre 0,40 escompté).

III.6. Solutions solides associées au PHPTH contenant d'autres actinides tétravalents

Dans le cadre d'études visant à la décontamination d'effluents radioactifs contenant, entre autres, des actinides tétravalents, des solutions solides à base de thorium, de plutonium (IV) et/ou de neptunium (IV) ont été préparées à partir de solutions contenant ces cations en milieu nitrique et d'acide phosphorique [43]. Comme cela a été le cas lors de cette étude, des solides de composition chimique variable ont été préparés et les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés. Bien que l'existence de solutions solides complètes entre le PHPTH et le PHPNpH, d'une part, et entre le PHPTH et le PHPPuH, d'autre part, n'ai pas été démontrée à ce jour, des quantités importantes de neptunium (IV) et de plutonium (IV) (jusqu'à 50 % en moles d'actinides) ont été incorporées dans des solides de formule $Th_{2-x/2}An_{x/2}^{IV}(PO_4)_2(HPO_4), H_2O$ ($An^{IV} = Np, Pu$). Pour le neptunium (IV), un taux de substitution $x = 3,0$ a été atteint tandis que seul le PHPPuH ($x = 4,0$) n'a pu être obtenu en tant que phase pure dans le cas du plutonium (IV). Au-delà de ces valeurs, des systèmes polyphasés constitués de la phase recherchée et d'un hydroxophosphate de formule $An(OH)PO_4, n H_2O$ sont obtenus. L'affinement des paramètres de maille des solutions solides préparées a permis d'obtenir, par régression linéaire, les équations reliant les paramètres de maille au taux de substitution x_{An} , présentées dans le Tableau 22 et comparées à celles déterminées dans le cas des solutions solides de PHPTUH.

Tableau 22. Décroissance des paramètres de maille des solutions solides $PHPTAn^{IV}H$ en fonction du taux de substitution x_{An}

	PHPTUH [45]	PHPTNpH [52]	PHPTPuH [52]
a (Å)	$6,693(2) - 0,024(1) x_U$	$6,702(4) - 0,034(2) x_{Np}$	$6,705(3) - 0,044(3) x_{Pu}$
b (Å)	$7,027(2) - 0,017(1) x_U$	$7,026(2) - 0,021(1) x_{Np}$	$7,024(2) - 0,031(6) x_{Pu}$
c (Å)	$11,206(2) - 0,039(1) x_U$	$11,195(4) - 0,036(2) x_{Np}$	$11,194(6) - 0,045(5) x_{Pu}$
V (Å ³)	$503,1(2) - 4,7(1) x_U$	$502,8(5) - 5,3(2) x_{Np}$	$503,3(1) - 7,7(1) x_{Pu}$

Les solutions solides de PHPTNpH et PHPTPuH ont été calcinées à 1100°C de manière à obtenir les solutions solides dérivées du β -PDT. Les diagrammes de diffraction enregistrés pour ces échantillons sont apparus en très bon accord avec le diagramme de référence du β -PDT et ceux déjà reportés dans la littérature pour les solutions solides de β -PDTU et de β -PDTNp préparées par "évaporation directe". Aucune raie de diffraction supplémentaire n'a été observée confirmant l'absence de phase secondaire dans ces échantillons. Les taux d'incorporation limites des actinides tétravalents ont alors été évalués et comparés à ceux obtenus lors de synthèses par évaporation directe (Tableau 23).

Les limites d'incorporation déterminées pour les solutions solides de β -PDTAn^{IV} préparées à partir de la précipitation de PHPTUH sont en bon accord avec celles calculées d'après la régression linéaire des paramètres de maille et celles déjà obtenues lors de la préparation de ces solutions solides par "évaporation directe" [53,54]. Enfin, ce procédé de synthèse a aussi permis de synthétiser un composé incorporant simultanément l'uranium (IV), le neptunium (IV) et le plutonium (IV) malgré de fortes contraintes résultant des propriétés d'oxydo - réduction de chaque actinide.

Tableau 23. Limites d'incorporation des actinides tétravalents dans la structure du β -PDT via la précipitation de PHPTAn^{IV}H [43,52].

	Limite d'incorporation	
	<i>Calculée</i>	<i>Déterminée</i>
Uranium (IV)	75 %	75 %
Neptunium (IV)	53 %	50 %
Plutonium (IV)	42 %	45 %

La structure du PHPTH ainsi que la succession de réactions conduisant à sa transformation en β -PDT ont été déterminées de manière à mettre au point une voie de synthèse plus performante du β -PDT et des solutions solides associées. La structure cristalline du PHPTH (système monoclinique) présente un caractère bidimensionnel : celle-ci est constituée de feuillets formés par les groupements PO_4 et les atomes de thorium, d'une part, et par les groupements HPO_4 et les molécules d'eau constitutives du solide, d'autre part. Lors du traitement thermique de ce composé, trois étapes menant à sa transformation en β -PDT ont été mises en évidence à l'aide de plusieurs techniques d'analyse physico-chimiques. La perte de masse totale observée entre 180°C et 250°C sur la courbe d'ATG, corrélée à l'apparition d'une bande caractéristique des entités P_2O_7 sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge a montré que deux transformations chimiques interviennent sur cet intervalle de température. Dans un premier temps (180-200°C), le départ d'une molécule d'eau par unité formulaire conduit à la forme anhydre PHPT. Par la suite, entre 200°C et 250°C, la condensation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 provoque la transformation du PHPT en la forme monoclinique du PDT (α -PDT). Enfin, l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de traitement thermique révèle que ce composé est thermodynamiquement stable jusqu'à sa transformation en β -PDT vers 950°C.

Par ailleurs, des composés isotypes du PHPTH à base d'uranium (IV) et de cérium (IV) ont pu être préparés. Lors du traitement thermique de ces solides, les phases α -PDU et α -PDCe, isotypes du α -PDT, ont été identifiées mais se révèlent moins stables que ce dernier puisqu'elles ne conduisent pas aux analogues du β -PDT.

L'existence d'une solution solide continue entre les deux pôles PHPTH et PHPUH a été démontrée. Pour des valeurs de taux de substitution $x < 2,8$, les solutions solides de PHPTUH conduisent aux solutions solides de β -PDTU suivant un schéma réactionnel similaire à celui du PHPTH. Les analyses statistiques par MASE effectuées sur les solutions solides de β -PDTU préparées à partir de PHPTUH ou d'un évaporat à sec ont confirmé que l'homogénéité du solide final était significativement améliorée par l'emploi des solutions solides de PHPTUH. En revanche, comme cela était attendu, un système polyphasé constitué de β -PDTU, de α - $Th_{1-z}U_zP_2O_7$ et de $U_{2-w}Th_wO(PO_4)_2$ est systématiquement obtenu pour des valeurs de x supérieures à 2,8.

Références bibliographiques

- [1] P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, 18, 365, **1985**.
- [2] M.A. Salvadó, J.R. Garcia, *communication privée*, **2004**.
- [3] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, 35, 734, **2002**.
- [4] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, dans : "*General Structure Analysis System (GSAS)*", Rapport LAUR, Los Alamos National Laboratory, **1994**.
- [5] F. Leroux, A. Mar, D. Guyomard, Y. Piffard, *J. Solid St. Chem.*, 117, 206, **1995**.
- [6] R. Romano, A.I. Ruiz, O.L. Alves, *J. Solid St. Chem.*, 177, 1520, **2004**.
- [7] A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta*, 20, 937, **1964**.
- [8] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 493, **1954**.
- [9] D. E. C. Corbridge, *J. Appl. Chem.*, 6, 456, **1956**.
- [10] A. Hezel, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta*, 22, 1949, **1966**.
- [11] K. Nakamoto, dans : "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Eds. John Wiley & Sons, New York, pp. 106, 115, 383, **1986**.
- [12] P. Tarte, A. Rulmont, C. Merckaert-Ansay, *Spectrochim. Acta*, 42A, 1009, **1986**.
- [13] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liégeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid St. Inorg. Chem.*, 28, 207, **1991**.
- [14] L. V. Kobets, T. A. Kolevich, D. S. Umreiko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22, 1025, **1977**.
- [15] A. B. Yaroslavl'tsev, Z. N. Prozorovskaya, V. F. Chuvaev, B. F. Parshutkin, G. G. Shifanova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 34, 1188, **1989**.
- [16] M. Trchová, P. Čapková, P. Matějka, K. Melánová, L. Beněš, *J. Solid St. Chem.*, 145, 1, **1999**.
- [17] A. Hadrich, A. Lautié, T. Mhiri, F. Romain, *Vibrational spectroscopy*, 26, 51, **2001**.
- [18] L. B. Taher, L. Smiri, A. Bulou, *J. Solid St. Chem.*, 161, 97, **2001**.
- [19] J. Emery, N. Dacheux, N. Clavier, M. Genet, V. Brandel, M. Quarton, *C.R. Acad. Sci. Paris Chimie*, 7, 371, **2004**.
- [20] J. Emery, N. Dacheux, N. Clavier, M. Quarton, M. Genet, V. Brandel, *à paraître*.
- [21] A. Rayes, C. Ben Nasr, M. Rzaigui, *Mat. Res. Bul.*, 39, 571, **2004**.
- [22] J. Chen, M. Liu, H. Pan, S. Lin, X. Xin, *J. Solid St. Chem.*, 159, 130, **2001**.
- [23] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, *Mat. Res. Bul.*, soumis, **2005**.
- [24] M. Quarton, *communication privée*, **2004**.
- [25] R.G. Jonasson, E.R. Vance, *Thermochim. Acta*, 108, 65, **1986**.
- [26] J. Rodriguez-Carvajal, "*Fullprof.2k : Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and neutron data*", Laboratoire Léon Brillouin, CEA, Saclay, France, **2001**.
- [27] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid St. Chem.*, 159, 139, **2001**.
- [28] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [29] R. Podor, M. François, N. Dacheux, *J. Solid St. Chem.*, 172, 66, **2003**.
- [30] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiokhimiya*, 43, 16, **2001**.

- [31] R. Hubin, P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1815, **1967**.
- [32] C.H. Huang, O. Knop, D. A. Othen, F. W. D. Woodhams, R. A. Howie, *Cand. J. Chem.*, 53, 79, **1975**.
- [33] N. Khay, A. Ennaciri, *J. Alloys and Comp.*, 800, 324, **2001**.
- [34] A.I. Bortun, S.A. Khainakov, L.N. Bortun, E. Jaimez, J.R. Garcia, A. Clearfield, *Mat. Res. Bull.*, 34-6, 921, **1999**.
- [35] L. Rocés, S.A. Khainakov, J.R. Garcia, P. Pertiena, M.A. Salvado, S. Garcia-Granda, *Inorg. Chem. Com.*, 5-9, 685, **2002**.
- [36] K.O. Kongshaug, H. Fjellvag, K.P. Lillerud, *Solid St. Sci.*, 2, 205, **2000**.
- [37] E. Pichot, J. Emery, M. Quarton, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *Mat. Res. Bul.*, 36, 1347, **2001**.
- [38] F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya, D.L. Price, *J. Non-Cryst. Sol.*, 283, 88, **2001**.
- [39] V. Brandel, N. Clavier, N. Dacheux, *J. Solid St. Chem.*, sous presse, **2004**.
- [40] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [41] W. T. Carnall, dans : "*Gmelins Handbuch der Anorg. Chem.*", Uranium Suppl. A-5, 124, **1982**.
- [42] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-XI, IPNO T-00.09, **2000**.
- [43] J. Rousselle, dans : "*Etude de la formation du PDT en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides*", Thèse de l'Université Paris-Sud-XI, IPNO T-04.03, **2004**.
- [44] M. Evain, *U-Fit Program*, Institut des Matériaux de Nantes, France, **1992**.
- [45] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, **2004**.
- [46] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, K. Bak, C. Berthier, *New J. Chem.*, 20, 301, **1996**.
- [47] J. Chen, M. Liu, H. Pan, S. Lin, X. Xin, *J. Solid St. Chem.*, 159, 130, **2001**.
- [48] R.K. Chiang, C.C. Huang, C.R. Lin, C.S. Wur, *J. Solid St. Chem.*, 156, 242, **2001**.
- [49] M. Suàrez, L.M. Barcina, R. Llavona, J. Rodríguez, *J. Mol. Struct.*, 470, 105, **1998**.
- [50] J.R. Bartlett, R.P. Cooney, *J. Mol. Struct.*, 193, 295, **1989**.
- [51] E. du Fou de Kerdaniel, dans : "*Etude de l'altération d'un solide à l'interface solide/solution : approche multispectroscopique*", Rapport de stage de Maîtrise de Sciences Physiques, Université Paris-Sud-XI, **2003**.
- [52] J. Rousselle, S. Grandjean, N. Dacheux, M. Genet, dans : "*Proceedings des 34^{èmes} journées des actinides*", Heidelberg, **2004**.
- [53] N. Dacheux, R. Podor, B. Chassigneux, V. Brandel, M. Genet, *J. Alloys Comp.*, 271-273, 236, **1998**.
- [54] N. Dacheux, A.C. Thomas, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 257, 108, **1998**.

CHAPITRE IV :

Elaboration d'échantillons frittés de β -PDTU à partir des solutions solides de PHPTUH

IV. Elaboration d'échantillons frittés de β -PDTU à partir des solutions solides de PHPTUH

IV.1. Introduction

IV.1.1. Généralités concernant le frittage

D'une manière générale, le frittage consiste à augmenter la résistance mécanique d'un matériau par le biais d'un traitement thermique entraînant la densification de l'échantillon, ceci sans fusion totale du matériau. Préalablement au traitement thermique, la poudre est mise en forme par pastillage uniaxial ou, plus rarement, par des procédés de coulage (essentiellement lors d'applications industrielles).

Le processus de frittage repose sur l'établissement d'interfaces solide-solide appelées joints de grains. En effet, l'énergie de surface associée à une interface entre deux solides de même nature est environ dix fois plus faible (entre 0,01 et 1 J.m⁻²) que celle associée aux autres types d'interfaces rencontrés au sein d'un matériau cristallin (solide-gaz ou interface entre deux solides de nature chimique différente) [1]. Toutefois, cet abaissement d'énergie de surface peut aussi provenir du grossissement des grains : aucune densification de l'échantillon n'est alors observée. Comme nous le verrons par la suite, il existe plusieurs mécanismes concurrents survenant lors du traitement thermique de l'échantillon : il conviendra alors d'ajuster les conditions expérimentales de manière à obtenir une densification optimale.

La densification du matériau, paramètre essentiel lors de son frittage, peut être définie par rapport à la densité relative ($d = V_m/V$, où V_m est le volume de matière) ou au taux de porosité ($p = V_p/V$, V_p étant le volume des pores) du matériau. Par définition, un matériau parfaitement fritté présentera une densité relative égale à l'unité et une porosité nulle.

Le processus de densification se déroule généralement en trois étapes successives au cours du traitement thermique. Si l'on considère une poudre mise en forme (pièce en cru) présentant une densité relative proche de 50 %, l'établissement de ponts entre les grains va, dans un premier temps, conduire à un taux de densification de l'ordre de 65 %. Le prolongement de la durée de traitement thermique permet, par la suite, l'élimination de la porosité ouverte, amenant ainsi l'échantillon à un taux de densification proche de 92 %. Au-delà de cette valeur survient généralement l'élimination de la porosité fermée [2].

D'un point de vue expérimental, deux techniques complémentaires permettront d'étudier la densification des matériaux : la dilatométrie et le suivi de la surface spécifique de l'échantillon par mesure B.E.T. Lors du traitement thermique, la variation des dimensions du compact relevée par étude dilatométrique présente généralement trois parties distinctes : dans un premier temps, une dilatation de l'échantillon est suivie d'un retrait correspondant au frittage de la pièce. L'élévation de température conduit ensuite à une nouvelle phase de

dilatation. Parallèlement au retrait observé par dilatométrie, une diminution significative de la surface spécifique de l'échantillon est mise en évidence.

Le frittage peut avoir lieu en phase liquide ou solide. Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'au second phénomène, le frittage en phase liquide étant beaucoup moins fréquent. De plus, il convient de préciser que le frittage peut être défini comme "réactif" : dans ce cas, une transformation chimique survient au cours du traitement thermique.

Dans les paragraphes suivants, les différents modes de transport de la matière conduisant à l'établissement des joints de grains seront détaillés et nous tenterons de déterminer les conditions expérimentales optimales pour la densification de l'échantillon.

IV.1.2. Modes de transport de la matière

Suite à l'établissement de ponts entre les grains (que l'on assimilera toujours à des sphères), différents modes de transport de la matière permettent de densifier le matériau. Ces phénomènes de transport prennent leur origine dans la courbure des surfaces rencontrées au sein du solide. Les lois de Laplace [3] permettent d'exprimer les différences de pression entre le solide et le gaz environnant. Pour un grain sphérique de rayon r , la différence entre la pression au sein du grain (P_S) et la pression extérieure (P) s'exprime en fonction de la tension superficielle (γ_{SV}) de la manière suivante [1,2] :

$$P_S - P = \Delta P = 2\gamma_{SV}/r \quad (29.)$$

Selon les lois de Laplace, le grain est donc en compression. Plus le grain est petit, plus les forces de compression auxquelles il sera soumis seront grandes. *A contrario*, si l'on considère un pore, présentant toujours un rayon r , la différence de pression sera affectée d'un signe négatif du fait de la différence de courbure. Il vient alors [1,2] :

$$P_S - P = \Delta P = - 2\gamma_{SV}/r \quad (30.)$$

Le pore est donc en tension. De la même manière que pour le grain, les forces de tension seront inversement proportionnelles au diamètre du pore. Ces différences de contraintes sont à l'origine de déplacements de matière des surfaces en compression vers celles en tension qui conduiront à la densification du matériau [4,5].

Il existe néanmoins plusieurs voies possibles produisant des effets différents sur le taux de densification de l'échantillon.

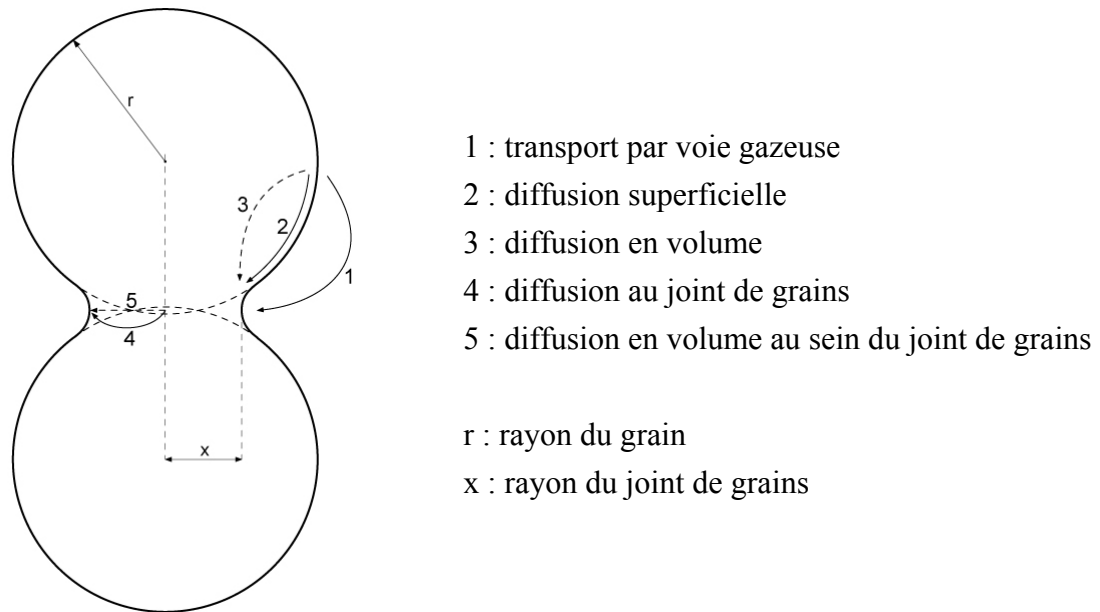


Figure 36. Principaux modes de transport de la matière lors du frittage entre deux grains [2].

Il est possible de distinguer cinq modes principaux de transport (Figure 36). Il convient de préciser que, pour les trois premiers régimes de transport cités, la source de matière est la surface des grains. Pour les modes 4 et 5, le flux de matière déplacée provient du joint de grains. Comme cela a été évoqué précédemment, ces différents modes de transport ne conduisent pas aux mêmes effets sur le compact pulvérulent. En effet, le transport par phase gazeuse et la diffusion superficielle vont entraîner une augmentation de la taille du pont sans réduire la distance intergranulaire. Aucun retrait significatif de l'échantillon n'est alors observé et on assiste à une simple consolidation de l'échantillon. De plus, le transport par voie gazeuse peut aussi conduire à un déplacement de matière vers un autre grain : il s'en suit une augmentation de la taille moyenne des grains, sans consolidation de la pièce (phénomène appelé mûrissement d'Ostwald).

En revanche, si l'on considère le centre des grains ou du joint de grains comme source de matière, ce qui est le cas lors d'une diffusion en volume, un rapprochement des grains est nécessaire pour assurer la cohésion de l'échantillon. La consolidation de la pièce s'accompagne alors d'une densification importante : c'est le phénomène de frittage. Nous allons maintenant détailler les manières selon lesquelles l'ajustement de certains paramètres expérimentaux permet de favoriser un mécanisme particulier de diffusion.

IV.1.3. Approche cinétique

L'approche cinétique du phénomène de frittage repose sur l'expression de la vitesse d'élaboration des ponts entre grains. La taille du pont, notée x (Figure 36), étant dépendante de la taille initiale des grains, l'évolution de la densification de l'échantillon sera suivie *via* la grandeur sans dimension $\lambda = x/r$ [1]. Nous supposons ici que le mécanisme prépondérant conduisant au frittage est le transport de matière entre les grains. L'intensité de ce flux reposera essentiellement sur deux paramètres : la granulométrie initiale de la poudre et la température. En effet, le flux sera d'autant plus important que la différence de pression entre les surfaces en compression et celles en tension sera importante. Ces contraintes augmentant lorsque r diminue, une faible granulométrie favorisera la formation de ponts entre les grains. D'autre part, la diffusion étant un phénomène thermiquement activé, l'intensité du flux de matière augmentera de manière proportionnelle avec la température. Il est donc possible d'exprimer la vitesse d'établissement des ponts de façon simple :

$$d\lambda/dt = (k \cdot D)/(r^m \cdot \lambda^p) \quad (31.)$$

où D représente le coefficient de diffusion moyen des atomes. Ce dernier varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius simple. L'influence de la température sur la constante k est ici négligée par souci de simplification. En intégrant cette équation, on aboutit à l'expression suivante [1,2] :

$$(x/r)^n = (k \cdot D)/r^m \cdot t \quad (32.)$$

où $n = p + 1$. Chaque mécanisme de transport de matière conduit à des valeurs différentes de m , de n et de p . La connaissance de ces coefficients permet alors de déterminer les conditions expérimentales favorables à l'établissement de ponts entre les grains [6,7].

Considérons tout d'abord l'influence de la température. Les deux principaux mécanismes de transport (diffusion en surface et en volume) présentent des énergies d'activation différentes. De manière générale, les phénomènes de diffusion superficielle présentent les énergies d'activation les plus faibles. Ce type de mécanisme sera donc favorisé à basse température. Comme nous l'avons déjà évoqué, la diffusion superficielle ne conduit pas à une densification de l'échantillon mais à une simple consolidation. Un frittage optimal sera donc généralement obtenu en effectuant une montée en température rapide, la diffusion en volume étant favorisée dans ces conditions.

Le choix de la granulométrie de la poudre initiale s'avère plus délicat. En effet, l'étude des coefficients m associés aux mécanismes de diffusion montre que des valeurs maximales sont obtenues lors d'une diffusion superficielle ou au sein des joints de grains. Une faible taille de grains va donc favoriser ces deux phénomènes que l'on veut pourtant proscrire. Néanmoins, une taille de grains élevée, même si elle favorise la diffusion en volume, va conduire à une faible vitesse de frittage. Il sera alors nécessaire de trouver un compromis entre ces deux contraintes, la valeur optimale de la taille moyenne des grains étant fortement dépendante du matériau considéré.

D'une manière générale, le frittage d'un compact pulvérulent sera typiquement favorisé par une température élevée, atteinte rapidement, et à partir d'une poudre initiale possédant une surface spécifique élevée (typiquement de quelques dizaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

IV.2. Frittage du β -PDT : application aux solutions solides de β -PDTU

IV.2.1. Rappels des résultats obtenus pour le β -PDT

Les bonnes propriétés de densification du β -PDT ont été démontrées lors d'une étude préliminaire menée sur des solides préparés par "évaporation directe" [8]. Le résidu amorphe obtenu après évaporation du mélange de réactifs a d'abord été traité à 400°C durant 2 à 4 heures de manière à éliminer la majorité des matières volatiles résiduelles. Par la suite, le frittage a été réalisé en utilisant un procédé en deux étapes constitué d'une mise en forme par pastillage uniaxial à température ambiante (200 – 1000 MPa) suivi d'un traitement thermique à haute température ($1150 - 1250^\circ\text{C}$). Comme dans le cas des composés pulvérulents préparés à haute température, les échantillons frittés de β -PDT obtenus après calcination à 1250°C demeurent homogènes et monophasés d'après les résultats de MASE [8].

La température optimale de frittage du β -PDT a été déterminée d'après l'étude de la variation de la surface spécifique du résidu d'évaporation en fonction de la température de traitement thermique et lors d'une étude dilatométrique. La surface spécifique de la poudre décroît progressivement avec la température pour atteindre une valeur minimale à 1250°C (d'environ $0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Par ailleurs, cette diminution a été corrélée à une augmentation du diamètre moyen des grains : celui-ci est compris entre 10 et $20 \mu\text{m}$ après traitement à 1250°C , tandis que le solide initial présente des grains de taille comprise entre 2 et $3 \mu\text{m}$. Cette température a été confirmée par l'étude dilatométrique. Le retrait de l'échantillon survient en trois étapes : les deux premières, correspondant à de faibles valeurs du retrait relatif, ont été attribuées à l'élimination de produits volatils et à la transformation des groupements HPO_4 (présents au sein de phases intermédiaires minoritaires) en entités P_2O_7 . La dernière étape (1250°C) correspond à la variation la plus importante des dimensions de l'échantillon et a été corrélée au frittage du β -PDT.

Par la suite, la densité relative des échantillons frittés de β -PDT, ainsi que la porosité correspondante, ont été déterminées pour plusieurs durées de traitement thermique à 1250°C. Quelle que soit la pression de pastillage initiale considérée, les densités relatives apparentes et effectives sont respectivement comprises entre 90 et 93 % et entre 95 et 97 %. Sur la base de ces résultats, les contributions des porosités ouverte et fermée ont été évaluées à 3 et 5 % chacune. Par ailleurs, une augmentation importante de la durée de recuit ne semble pas avoir d'effet significatif sur la densification de l'échantillon : la densité apparente relative mesurée après 60 heures de traitement thermique est quasiment identique à celle déterminée au bout de 160 heures (97 %).

L'ensemble des résultats obtenus a été confirmé lors d'observations par microscopie électronique à balayage. La surface des échantillons frittés comporte de nombreux joints de grains tandis que l'intérieur apparaît très dense. Seuls quelques pores de taille submicrométrique sont visibles au sein du matériau. Les pores ouverts sont en revanche légèrement plus grands (quelques microns) mais moins nombreux que les pores fermés.

IV.2.2. Application aux solutions solides de β -PDTU

Sur la base des résultats obtenus pour les échantillons de β -PDT, un procédé de frittage similaire a été appliqué aux solutions solides de β -PDTU préparées par précipitation initiale de solutions solides de PHPTUH et par voie humide classique dite d'"évaporation directe" [9], à titre de comparaison. Dans les deux cas, les poudres préparées à 150 – 160°C ont été calcinées à 400°C pour assurer le départ des molécules d'eau et des matières volatiles résiduelles, puis mises en forme par pastillage uniaxial à température ambiante. La densification de l'échantillon a ensuite été obtenue par traitement thermique à haute température sous atmosphère inerte (argon) de manière à éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle.

Comme dans le cas du β -PDT, une étude systématique relative à la variation de la surface spécifique des solutions solides de β -PDTU en fonction de la température de calcination a permis d'évaluer la température de frittage des solides. L'étude de la surface ne peut permettre à elle seule de déterminer la température optimale de frittage des échantillons puisqu'elle ne rend compte que du phénomène de grossissement des grains. Cette augmentation du diamètre moyen des grains, associée à une diminution de la surface spécifique, peut cependant intervenir sans densification. La température optimale déduite de la variation de la surface spécifique devra donc être confirmée à travers une étude dilatométrique.

Les surfaces spécifiques de solutions solides de β -PDTU préparées par l'une ou l'autre des voies de synthèse retenues ont été suivies en fonction de la température de traitement

thermique entre 150°C et 1300°C (Tableau 24) puis comparées à celles déterminées pour le β -PDT préparé par évaporation directe (Figure 37).

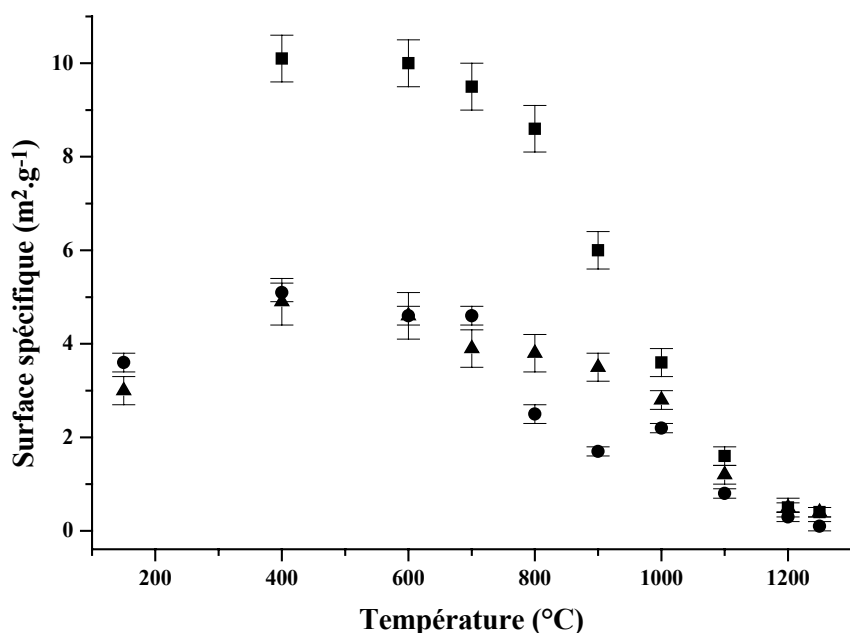


Figure 37. Variation de la surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique d'échantillons pulvérulents de β -PDTU préparés par précipitation ($x=1,9$; ■) et par "évaporation directe" ($x=0,6$; ▲) [9] ; résultats précédemment obtenus pour le β -PDT préparé par "évaporation directe" (●) [8].

Tableau 24. Variation de la surface spécifique d'échantillons pulvérulents de β -PDTU en fonction de la température de traitement thermique ($t = 10$ heures) [9].

θ (°C)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) ^a		Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) ^b		
	Th _{3,4} U _{0,6} P ₆ O ₂₃	Th _{2,8} U _{1,2} P ₆ O ₂₃	Th ₃ UP ₆ O ₂₃	Th _{2,4} U _{1,6} P ₆ O ₂₃	Th _{2,1} U _{1,9} P ₆ O ₂₃
150	3,6 ± 0,2	2,6 ± 0,2	---	15,3 ± 0,8	10,6 ± 0,2
400	5,1 ± 0,2	3,5 ± 0,2	10,1 ± 0,5	16,8 ± 0,8	10,3 ± 0,2
600	4,6 ± 0,2	3,0 ± 0,1	10,0 ± 0,5	13,6 ± 0,7	9,7 ± 0,2
700	4,6 ± 0,2	2,4 ± 0,1	9,5 ± 0,5	9,5 ± 0,5	9,4 ± 0,2
800	2,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	8,6 ± 0,5	12,1 ± 0,6	7,7 ± 0,2
900	1,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	6,0 ± 0,4	12,2 ± 0,6	6,2 ± 0,2
1000	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1	3,6 ± 0,3	6,3 ± 0,6	5,5 ± 0,2
1100	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,6 ± 0,2	2,7 ± 0,5	4,8 ± 0,1
1200	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,2	1,0 ± 0,2	2,9 ± 0,1
1250	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1
1300	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	---	---

^a solutions solides de β -PDTU préparées par "évaporation directe"

^b solutions solides de β -PDTU préparées à partir de solutions solides de PHPTUH

Comme cela était attendu en considérant les résultats présentés dans le chapitre précédent, les valeurs des surfaces spécifiques initiales dépendent fortement des conditions de synthèse. Les composés préparés par "évaporation directe" présentent des surfaces spécifiques comprises entre 2 et 4 m².g⁻¹, tandis que les échantillons obtenus par précipitation initiale du PHPTUH présentent des valeurs plus élevées, variant entre 10 et 15 m².g⁻¹ suivant la composition chimique retenue. Quelle que soit la voie de synthèse considérée, la surface spécifique des échantillons ne varie pas de manière significative entre 400°C et 800°C. En revanche, entre 800°C et 1000°C, elle diminue fortement pour les échantillons préparés par "précipitation". Cette chute a été associée à la transformation de α -PDTU en β -PDTU et à l'augmentation du diamètre moyen des grains. Au-delà de 1000°C, les échantillons présentent des surfaces spécifiques comparables donc *a priori* indépendantes des conditions initiales de synthèse. Les faibles valeurs relevées après traitement thermique à 1250°C (entre 0,1 et 0,4 m².g⁻¹) ne diminuent pas de manière significative si l'on prolonge la durée de calcination jusqu'à 60 heures (environ 0,2 m².g⁻¹). Ces résultats apparaissent donc cohérents avec ceux obtenus pour le β -PDT en terme de valeurs de surface spécifique obtenues, d'une part, et de température de frittage, d'autre part. Toutefois, il est probable que la forte surface spécifique associée aux solutions solides de PHPTUH, et donc leur forte réactivité, conduise à une meilleure densification des compacts pulvérulents à haute température accompagnée, comme nous le verrons par la suite, d'une meilleure homogénéité.

Une étude granulométrique a permis de corrélérer la diminution de la surface spécifique à la variation du diamètre moyen des grains des solides préparés par "évaporation directe" ou par "précipitation". Pour des températures comprises entre 150°C et 900°C, la distribution granulométrique obtenue pour les solutions solides de PHPTUH (puis de α -PDTU) demeure quasiment inchangée comme cela était attendu d'après les faibles variations de surface spécifique. Deux populations, la première entre 0,1 et 0,5 μ m (moyenne : 0,25 μ m) et la seconde entre 2 et 4 μ m (moyenne : 3,5 μ m) sont observées. Néanmoins, les observations par MEB ont montré que la poudre était constituée d'agrégats d'apparence feuilletée, composés de grains de plusieurs microns de longueur et de 0,1 à 0,3 μ m d'épaisseur. Les deux populations observées ont donc été attribuées à un seul type de grains ce qui laisse à penser que la poudre est de nature monodisperse. Au-delà de 1100°C, la taille moyenne des grains augmente progressivement pour atteindre 10 à 20 μ m, une valeur maximale étant obtenue à 1250°C. Cette valeur est inférieure à celle parfois observée pour certains composés préparés par "évaporation directe" pour lesquels la distribution se révèle très hétérogène (les tailles de grains étant comprises entre 1 et 40 μ m). La valeur moyenne, de 10 à 20 μ m, est en revanche sensiblement identique à celle déterminée pour les échantillons préparés par précipitation initiale du PHPTUH ce qui explique la faible différence de surface spécifique après traitement thermique à haute température.

IV.3. Etude dilatométrique

Les conditions expérimentales optimales de frittage des solutions solides de β -PDTU à partir de PHPTUH, en terme de durée de calcination, d'une part, et de température de traitement thermique, d'autre part, ont été déterminées au terme d'une étude dilatométrique. De manière à comparer les voies de synthèse étudiées, une étude similaire a été effectuée sur des échantillons préparés par "évaporation directe". Pour cette dernière voie de synthèse, les solides ont été préalablement chauffés à 400°C pendant 2 à 4 heures afin d'éliminer l'eau et les matières volatiles résiduelles. Par la suite, tous les échantillons étudiés ont été mis en forme par pastillage uniaxial à température ambiante (100-500 MPa) puis traités à haute température ($\theta = 1250^\circ\text{C}$).

Les variations des dimensions des compacts pulvérulents ont tout d'abord été suivies en fonction de la température de traitement thermique (Figures 38a et 38c). Les retraits mesurés pour les différentes solutions solides de β -PDTU préparées par "précipitation" sont reportés dans le Tableau 25.

Tableau 25. Variation du retrait relatif de solutions solides β -PDTU préparées par précipitation initiale de PHPTUH en fonction de la température de traitement thermique.

Taux de substitution x^*	0,2	1,6	2,0
<i>Déshydratation – Condensation des groupements HPO_4</i>			
Température ($^\circ\text{C}$)	270	250	266
Retrait relatif (%)	0,4	0,4	0,3
<i>Transformation α-PDTU \rightarrow β-PDTU</i>			
Température ($^\circ\text{C}$)	900	948	904
Retrait relatif (%)	2,5	4,2	3,3
<i>Frittage du β-PDTU</i>			
Durée de recuit à 1250°C (heures)	Retrait relatif (%)		
0	8,7	11,4	10,1
1	13,8	16,4	11,4
2	14,7	17,5	11,6
5	15,4	18,5	11,7
10	15,7	18,8	11,8
50	16,0	18,8	12,4

* en tenant compte de la formule $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O

Pour ce procédé de synthèse (Figure 38a), la contraction de la pastille intervient en trois étapes distinctes. La première se produit entre 200°C et 400°C et correspond à un faible retrait relatif, compris entre 0,3 et 0,4 %. Elle a été attribuée à la déshydratation du PHPTUH puis à la condensation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 lors de la transformation du PHPTU en α -PDTU. La température considérée étant trop basse pour observer des phénomènes de frittage, la valeur de retrait mesurée sur cet intervalle de température peut être corrélée à la faible variation du volume de maille lors de la transformation du PHPTH en α -PDT ($\Delta V/V \approx 0,8\%$) traduisant l'isotypie de ces deux structures. Une deuxième variation, plus nette, est observée entre 800°C et 1000°C. Elle correspond à une variation relative de l'épaisseur de la pastille comprise entre 2,5 et 4 % selon la composition chimique considérée et peut être associée à la transition de phase entre α -PDTU et β -PDTU. Le retrait le plus important est finalement observé entre 1000°C et 1250°C, température à laquelle il atteint 9 à 11 %. Il correspond au frittage du β -PDTU, c'est à dire à une augmentation significative de la taille moyenne des grains et à une densification du compact pulvérulent.

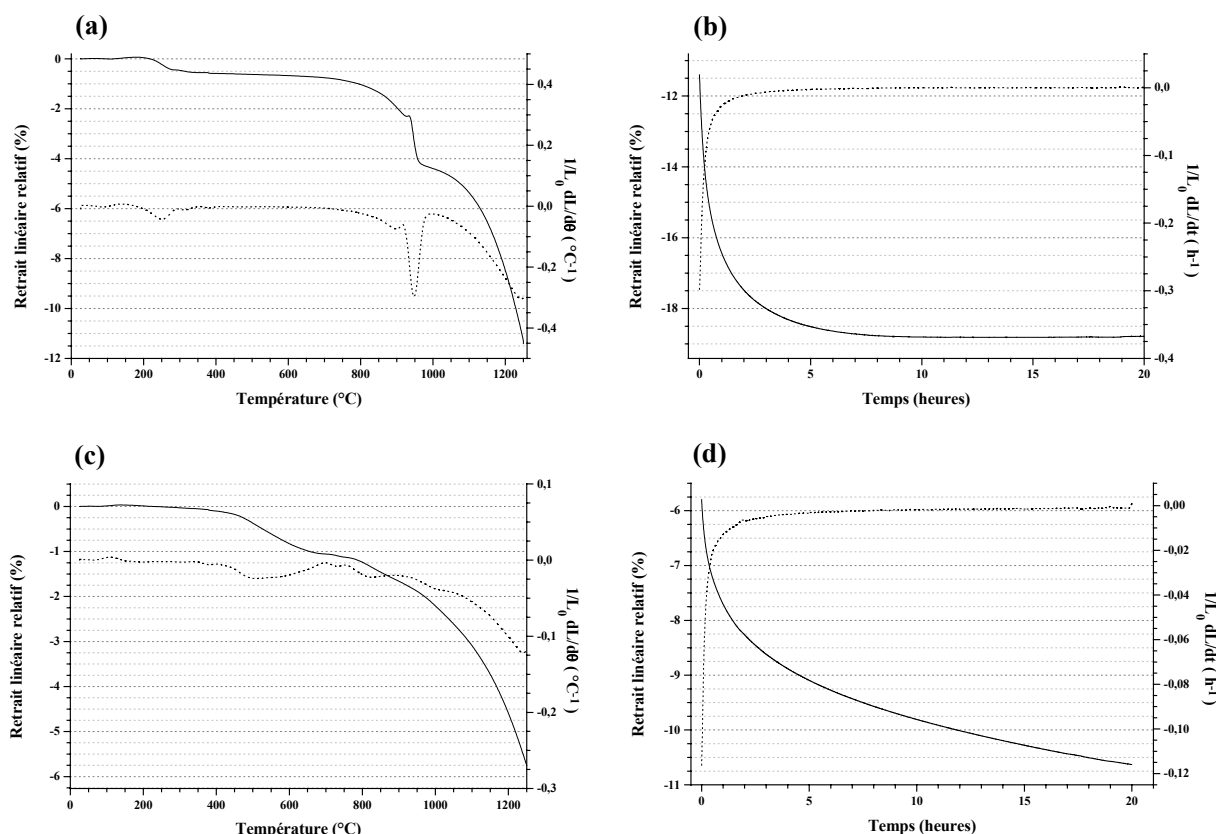
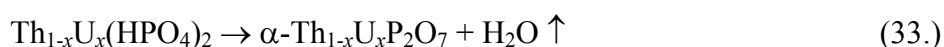


Figure 38. Variations de l'épaisseur d'échantillons frittés de β -PDTU ($P = 100-500$ MPa, $x = 1,6$) préparés par précipitation initiale de PHPTUH (a,b) et par "évaporation directe" (c,d) : retrait linéaire relatif (trait plein) et dérivée $1/L_0 \times dL/d\theta$ ou $1/L_0 \times dL/dt$ (pointillés) [9].

Les résultats obtenus pour les échantillons de β -PDTU préparés par "évaporation directe" (Figure 38c) sont en bon accord avec ceux précédemment reportés pour le β -PDT synthétisé selon le même protocole [8]. Les légères différences observées jusqu'à 400°C (faible variation de l'épaisseur pour le β -PDT, absence de retrait pour le β -PDTU) résultent de durées de séchage variables lors de la préparation des solides. Même si le retrait de la pastille a lieu de manière progressive entre 400°C et 1200°C, plusieurs étapes peuvent être déterminées. La première, située entre 400°C et 800°C, (retrait relatif d'environ 1 %) a été attribuée à la formation de phases intermédiaires mineures, identifiées par diffraction des rayons X comme l'hydrogénophosphate de thorium puis le diphosphate de thorium [10,11]. Le retrait observé correspond alors au départ d'une molécule d'eau lors de la réaction :



Une légère variation de l'épaisseur de la pastille (moins de 0,5 % de retrait relatif) est détectée entre 800°C et 1000°C et a été associée à la cristallisation des solutions solides de β -PDTU. Celle-ci intervient donc pour des températures voisines pour les deux voies de synthèse considérées. Le retrait le plus important survient au-delà de 1000°C et correspond au frittage du β -PDTU. Néanmoins, le retrait mesuré à 1250°C (environ 6 %) apparaît nettement inférieur à celui observé dans le cas d'un solide préparé par précipitation initiale du PHPTUH (environ 12 %). La température de frittage paraît donc plus élevée dans le cas d'une synthèse par "évaporation directe". Cette différence est probablement liée à la différence de surface spécifique entre les deux poudres initiales mais aussi à la plus grande hétérogénéité du solide préparé par "évaporation directe".

Dans un second temps, la variation de l'épaisseur des échantillons frittés de β -PDTU préparés par l'une ou l'autre des deux voies de synthèse a été suivie en fonction de la durée du traitement thermique à 1250°C (Figures 38b et 38d). Dans le cas d'un échantillon préparé *via* la précipitation initiale de PHPTUH, un important retrait est observé durant les premières heures. En effet, une contraction supplémentaire de 6 % est obtenue après 5 à 7 heures de traitement. Pour de plus longues durées, la valeur du retrait relatif atteint un plateau (de 13 à 19 %). En outre, aucune variation des dimensions de la pastille n'a été observée en prolongeant la durée de recuit jusqu'à 70 heures. Le frittage de la solution solide de β -PDTU apparaît donc complet dans ces conditions. Par ailleurs, la composition chimique de l'échantillon ne semble pas influencer la durée de traitement thermique requise pour obtenir une densification complète de l'échantillon : aucune différence significative n'est relevée pour ce qui concerne les retraits relatifs déterminés après 10 et 50 heures de recuit quelle que soit la valeur de x considérée (Tableau 25).

En revanche, le frittage paraît incomplet pour les échantillons préparés par "évaporation directe" : le retrait relatif augmente de manière continue durant les 20 premières heures de traitement thermique et ne se stabilise pas au-delà. De plus, le retrait relatif déterminé après 20 heures de traitement est voisin de 11 %, valeur nettement inférieure à celles relevées dans le cas d'échantillons préparés par précipitation initiale de solutions solides de PHPTUH. Cette différence est principalement liée à la différence de surface spécifique, donc de la réactivité, des deux poudres initiales ce qui contribue à l'augmentation significative de la durée de traitement thermique nécessaire pour préparer des échantillons denses par "évaporation directe".

Afin d'optimiser les conditions de frittage des solutions solides de β -PDTU, l'influence de la température et de la pression de pastillage a été étudiée. Ainsi, des expériences complémentaires menées à 1200°C ont permis de confirmer qu'il était impossible de densifier les solutions solides de β -PDTU à cette température quelle que soit la voie de synthèse envisagée. Un retrait relatif très faible (d'environ 5 %) est obtenu malgré une durée de traitement thermique de 70 heures tandis qu'aucun plateau n'est atteint.

Le retrait relatif d'échantillons de β -PDTU préparés par précipitation a enfin été déterminé pour plusieurs pressions initiales de pastillage comprises entre 200 et 800 MPa (Figure 39). Un traitement thermique à 1250°C durant 10 heures a été effectué pour tous les échantillons. Quelle que soit la pression initiale considérée, les valeurs de retrait linéaire mesurées sont comprises entre 13 et 18 % ce qui correspond à un retrait volumique de 28 à 42 %. Ces valeurs sont cohérentes avec celles issues de l'étude dilatométrique en fonction de la durée de recuit et sont en bon accord avec les valeurs déterminées précédemment pour le β -PDT [8].

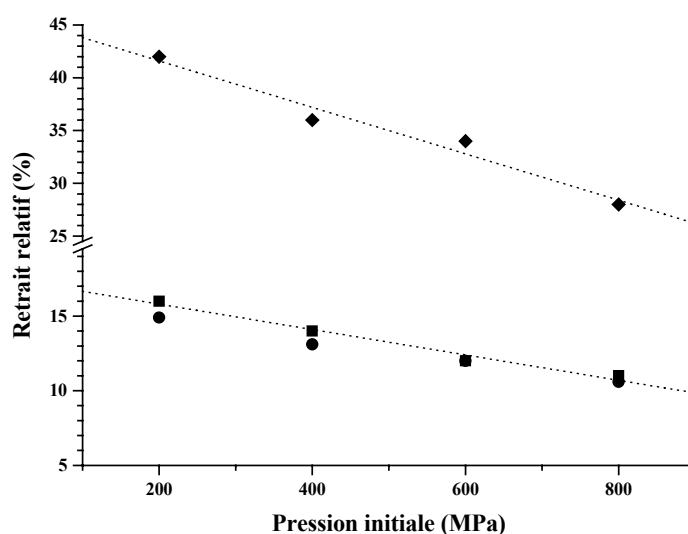


Figure 39. Variation du retrait relatif d'échantillons frittés de β -PDTU ($x = 1,6$, $\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 10$ h) préparés par précipitation initiale de PHPTUH en fonction de la pression de pastillage initiale : retraits volumique (◆) et linéaire (■) [9]; résultats précédemment obtenus pour le β -PDT préparé par "évaporation directe" (●) [8].

Comme cela était attendu, le retrait relatif diminue lorsque la pression initiale employée augmente pour les deux voies de synthèse étudiées. La forte réactivité des échantillons conduit à des valeurs de retrait relatif pouvant atteindre plus de 40 % en volume. En revanche, la voie de synthèse utilisée ne semble pas avoir d'influence sur la valeur du retrait relatif ce qui peut paraître surprenant compte tenu des réactivités différentes des précurseurs.

Comme cela sera détaillé par la suite, les densités géométriques et effectives mesurées sont voisines pour tous les échantillons ce qui confirme le faible rôle de la pression de pastillage appliquée sur la qualité des échantillons ultimes de β -PDTU.

Sur la base des résultats obtenus lors de l'étude de la variation de la surface spécifique des poudres en fonction de la température de traitement thermique, d'une part, et de l'étude dilatométrique, d'autre part, il apparaît que les solutions solides de β -PDTU préparées par l'une ou l'autre des deux voies de synthèse ne présentent pas la même aptitude au frittage. Une densification quasi totale du compact est obtenue après un traitement thermique de 5 à 10 heures à 1250°C pour les échantillons préparés par précipitation initiale de PHPTUH. En revanche, il paraît difficile d'accéder à une densification équivalente à cette température pour les solides synthétisés par "évaporation directe", y compris par prolongation du temps de recuit. La nouvelle voie de synthèse améliore donc très sensiblement le frittage du produit. Par la suite, les conditions expérimentales retenues pour préparer des échantillons denses de β -PDTU correspondent à un traitement thermique de 5 à 10 heures à 1250°C sur des échantillons préparés à partir de solutions solides de PHPTUH.

IV.4. Détermination des densités des échantillons frittés

Les densités des échantillons frittés de β -PDTU, préparés par précipitation de PHPTUH ou par "évaporation directe", ont été déterminées en fonction de plusieurs paramètres. Pour tous les échantillons, la densité géométrique a été déterminée de manière statistique. Les densités relatives effectives ont ensuite été obtenues par des mesures de pycnométrie dans l'eau ou dans l'hélium après dégazage de l'échantillon dans le fluide. Ces mesures ont été réalisées en considérant plusieurs températures et durées de traitement thermique afin de confirmer les résultats issus de l'étude dilatométrique (Tableau 26). Le compact pulvérulent présente, après pastillage entre 100 et 300 MPa, une densité relative d'environ 66 %. Cette valeur est cohérente avec celles généralement obtenues pour des pièces en cru (60 %) [1]. Comme cela était attendu d'après les résultats de l'étude dilatométrique et ceux obtenus pour le β -PDT, les échantillons calcinés à 1200°C apparaissent très faiblement densifiés. Suivant

l'échantillon considéré, la densité géométrique relative est comprise entre 70 % et 80 % de la valeur calculée après 10 heures de recuit, ce qui traduit une faible différence par rapport à la densité de la pièce en cru. La température de 1200°C apparaît donc nettement insuffisante pour permettre une densification totale du compact. La diminution de surface spécifique observée précédemment entre 800°C et 1200°C semble alors principalement liée à des phénomènes de grossissement de grains.

En revanche, les échantillons calcinés à 1250°C apparaissent très denses : une densité effective relative de l'ordre de 91 % est obtenue après seulement 3 heures de traitement thermique. La prolongation de la durée de calcination jusqu'à 10 heures entraîne une augmentation de cette valeur jusqu'à 96 %.

Tableau 26. Dimensions et densités relatives des pastilles cylindriques frittées de β -Th₃UP₆O₂₃ préparé par précipitation initiale de PHPTUH pour plusieurs durées et températures de calcination (P = 150 MPa).

Température (°C)	400	1200	1200	1250	1250
Durée de recuit (heures)	---	10	12	3	10
Diamètre moyen (mm)	10,13 ± 0,01	9,50 ± 0,03	9,50 ± 0,01	9,00 ± 0,01	8,56 ± 0,01
Epaisseur moyenne (mm)	0,51 ± 0,01	0,57 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,46 ± 0,01
$d_{\text{geom.}}$	3,36 ± 0,04	4,25 ± 0,05	3,72 ± 0,07	4,82 ± 0,03	5,02 ± 0,07
$d_{\text{geom.}}/d_{\text{calc.}}^a$	66,0 ± 1,5 %	81,0 ± 1,0 %	70,0 ± 1,0 %	91,0 ± 1,5 %	95,0 ± 1,5 %
$d_{\text{eff.}}$ (He)	---	4,31 ± 0,09	---	4,79 ± 0,05	5,07 ± 0,06
$d_{\text{eff.}}/d_{\text{calc.}}^a$	---	82,0 ± 1,0 %	---	91,0 ± 1,5 %	96,0 ± 1,5 %

$d_{\text{geom.}}$: densité géométrique – $d_{\text{eff.}}$: densité effective

^a Valeurs relatives déterminées par rapport aux densités de α -Th_{2,4}U_{1,6}P₆O₂₃ (5,08) et de β -Th_{2,4}U_{1,6}P₆O₂₃ (5,26)

La densification des échantillons frittés de β -PDTU préparés par "précipitation" a également été suivie en fonction de la durée de traitement thermique à 1250°C (Figure 40 et Tableau 27). Comme cela était attendu d'après les résultats issus de l'étude dilatométrique, une densité maximale est obtenue après quelques heures de traitement thermique. En effet, la densité effective relative mesurée après 2,5 heures de calcination atteint 90 % (retrait d'environ 35 % en volume). La densification de l'échantillon se poursuit jusqu'à 5 heures de traitement thermique pour atteindre une densité effective relative de 96 %. En revanche, une augmentation de la durée de traitement thermique jusqu'à 50 heures ne conduit qu'à une amélioration limitée de la densification. Dans le cas des échantillons de β -PDT ou de β -PDTU préparés par "évaporation directe", de telles valeurs de densité effective n'ont été atteintes qu'après 30 heures de traitement thermique. L'utilisation des solutions solides de PHPTUH et de α -PDTU en tant que précurseurs lors du processus de frittage permet donc de réduire de manière significative le temps de recuit nécessaire. Pour cette voie de synthèse, il semble

inutile de poursuivre le traitement au-delà d'une dizaine d'heures. En outre, une durée trop longue du recuit peut conduire à une dégradation de surface des échantillons en raison d'une décomposition partielle. Comme cela sera exposé par la suite, un tel phénomène a été observé au-delà de 20 heures de traitement thermique et semble intervenir *via* la volatilisation d'oxyde de phosphore P_4O_{10} , générant des phases appauvries en phosphate localisées à la surface du solide telles que $U_{2-x}Th_xO(PO_4)_2$.

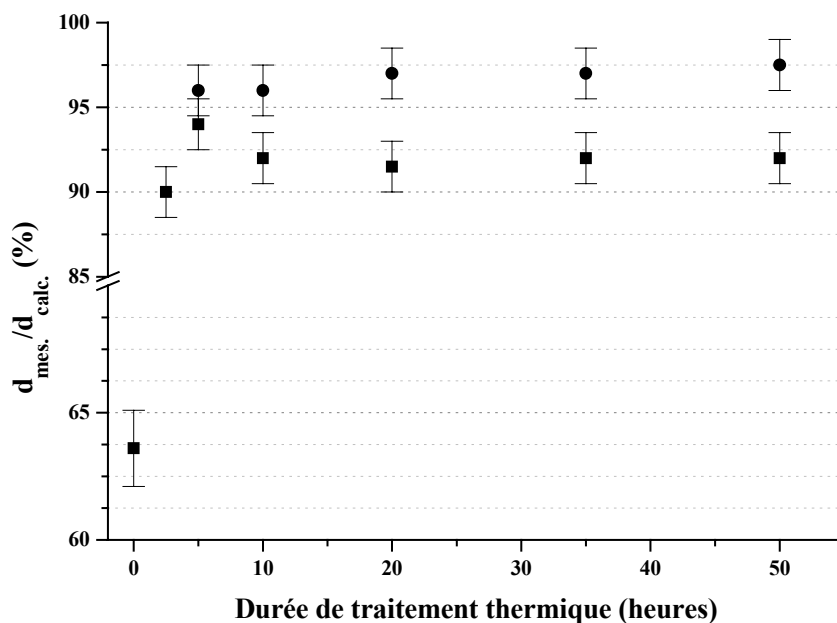


Figure 40. Evolution des densités relatives géométrique (■) et effective (●) d'échantillons frittés de β - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$ préparés à partir de solutions solides de PHPTUH ($\theta = 1250^\circ\text{C}$, $P = 300 \text{ MPa}$).

Tableau 27. Variation des dimensions et de la densité relative de pastilles cylindriques frittées de β - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$ préparé par précipitation initiale de PHPTUH en fonction de la durée de recuit ($\theta = 1250^\circ\text{C}$, $P = 300 \text{ MPa}$).

Durée de recuit (heures)	0	2,5	5	10	20	35	50
Diamètre moyen (mm)	$8,08 \pm 0,01$	$6,94 \pm 0,01$	$6,88 \pm 0,01$	$6,90 \pm 0,01$	$6,88 \pm 0,01$	$6,87 \pm 0,01$	$6,86 \pm 0,01$
Retrait radial (%)	---	14,1	14,9	14,6	14,9	15,0	15,1
Epaisseur moyenne (mm)	$2,04 \pm 0,02$	$1,79 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,01$
Retrait linéaire (%)	---	12,3	14,7	13,2	13,2	13,2	13,2
Retrait volumique (%)	---	35,2	38,1	37,1	37,1	37,1	38,1
$d_{\text{géom.}}$	$3,23 \pm 0,03$	$4,78 \pm 0,05$	$4,98 \pm 0,06$	$4,88 \pm 0,05$	$4,85 \pm 0,05$	$4,88 \pm 0,05$	$4,89 \pm 0,05$
$d_{\text{géom.}}/d_{\text{calc.}}$ (%) ^a	$63,6 \pm 1,5$	$90,0 \pm 1,5$	$94,0 \pm 1,5$	$92,0 \pm 1,5$	$91,5 \pm 1,5$	$92,0 \pm 1,5$	$92,0 \pm 1,5$
$d_{H_2O}/d_{\text{calc.}}$ (%) ^a	N.D.	N.D.	$96,0 \pm 1,5$	$96,0 \pm 1,5$	$97,0 \pm 1,5$	$97,0 \pm 1,5$	$97,5 \pm 1,5$

^a Valeurs relatives déterminées par rapport aux densités de α - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$ (5,08) et de β - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$ (5,26)

* N.D. : valeur non déterminée

Les densités des échantillons de β -PDTU préparés par "précipitation" et pour plusieurs pressions de pastillage initiales sont reportées dans le Tableau 28. Comme cela était attendu, la densité de la pièce en cru croît avec la pression appliquée initialement. En revanche, toutes les valeurs des densités géométrique et effective mesurées après traitement thermique à 1250°C durant 10 heures s'établissent respectivement entre 90 et 92 % et entre 95 et 100 %. La pression de pastillage (donc le taux de compaction initial) n'influence donc pas l'état de densification final de l'échantillon.

Tableau 28. Influence de la pression initiale de pastillage sur la densité finale d'échantillons frittés de β -PDTU ($x = 1,6$) préparés par précipitation initiale de PHPTUH ($\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 10$ heures).

Pression initiale (MPa)	200	400	600	800
Taux de compaction initial ^{a,b}	2,93 (58 %)	3,24 (64 %)	3,37 (66 %)	3,55 (70 %)
$d_{\text{geom.}}$ ^b	4,89 (92 %)	4,87 (92 %)	4,73 (89 %)	4,70 (89 %)
$d_{\text{eff.}} (\text{H}_2\text{O})$ ^b	5,14 (97 %)	5,15 (97 %)	5,13 (97 %)	5,03 (95 %)
$d_{\text{eff.}} (\text{He})$ ^b	5,28 (99 %)	5,27 (99 %)	5,31 (100 %)	5,31 (100 %)

^a Valeur relative déterminée par rapport à la densité de α - $\text{Th}_{2,4}\text{U}_{1,6}\text{P}_6\text{O}_{23}$ (5,08)

^b Incertitude liée à la mesure : 2 %

La température de traitement thermique semble être le principal paramètre contrôlant le processus de frittage des solutions solides de β -PDTU. Une augmentation de seulement 50°C entraîne d'importantes variations de densité quelle que soit la voie de synthèse envisagée. Pour les échantillons préparés par précipitation initiale de solutions solides de PHPTUH, la durée de calcination influence faiblement la densité finale des échantillons au-delà de 5 à 10 heures de traitement thermique. En revanche, il est nécessaire de prolonger le traitement pendant environ 30 heures pour atteindre des densités élevées dans le cas de solides préparés par "évaporation directe". La densité finale est faiblement dépendante de la pression initiale de pastillage quelle que soit la voie de synthèse employée.

Dans les conditions expérimentales optimales déterminées ($\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 10$ heures), les échantillons préparés par précipitation de solutions solides de PHPTUH présentent systématiquement une densité relative comprise entre 95 % et 100 % de la valeur calculée ce qui correspond à une faible porosité (1 à 5 %) quelle que soit la pression initiale (200-800 MPa).

IV.5. Influence de la voie de synthèse sur l'homogénéité des échantillons frittés de β -PDTU

Les échantillons frittés de β -PDTU préparés par “évaporation directe” ou par précipitation initiale du PHPTUH ont été caractérisés par microanalyses par sonde électronique de manière à vérifier leur homogénéité en terme de répartition des éléments thorium et uranium, d'une part, et de phases secondaires éventuelles, d'autre part. Les résultats obtenus pour plusieurs conditions expérimentales initiales sont reportés dans le Tableau 29. Seule la température de traitement thermique a été maintenue égale à 1250°C conformément aux conclusions établies au cours des paragraphes précédents. Quelles que soient les conditions de synthèse considérées, les pourcentages massiques élémentaires ainsi que les rapports molaires (U+Th)/PO₄ et U/(U+Th) sont en bon accord avec ceux calculés d'après la formule β -Th_{4-x}U_xP₆O₂₃ ($x = 1,0$ ou $x = 1,6$).

Tableau 29. Résultats de MASE pour des échantillons frittés de β -PDTU ($x = 1,0$ et $x = 1,6$; $\theta = 1250^\circ\text{C}$).

Voie de synthèse	Evaporation directe				Précipitation		
Durée de recuit (h)	15	15	15	10	2,5	10	
Pression (MPa)	500	500	700	500	100	100	
	Calc. ^a	Exp.				Calc. ^b	Exp.
Th (% _{mas.})	46,8	48,5 ± 2,1	48,6 ± 2,5	47,1 ± 2,5	48,5 ± 0,4	37,3	40,9 ± 0,3 40,3 ± 0,6
U (% _{mas.})	15,9	14,5 ± 2,2	14,5 ± 2,2	16,1 ± 2,0	14,3 ± 0,3	25,5	21,6 ± 0,5 22,3 ± 0,2
P (% _{mas.})	12,5	12,4 ± 0,1	12,3 ± 0,2	12,4 ± 0,2	12,5 ± 0,1	12,5	12,6 ± 0,1 12,6 ± 0,2
O (% _{mas.})	24,7	24,6 ± 0,2	24,6 ± 0,2	24,5 ± 0,3	24,7 ± 0,2	24,7	24,9 ± 0,2 24,8 ± 0,2
Rapport molaire U/(U+Th)	0,25	0,22±0,04	0,23±0,04	0,25±0,04	0,22±0,01	0,40	0,34±0,01 0,35±0,01
Rapport molaire (Th+U)/PO ₄	0,67	0,68±0,04	0,68±0,04	0,68±0,04	0,67±0,01	0,67	0,65±0,02 0,66±0,02

^a calcul effectué en considérant la formule β -Th₃UP₆O₂₃

^b calcul effectué en considérant la formule β -Th_{2,4}U_{1,6}P₆O₂₃

Comme cela a été reporté pour les solides pulvérulents (paragraphe III.5.4.), les pastilles préparées *via* le procédé de précipitation présentent un léger défaut en uranium (IV) (de l'ordre de 8 % à 10 %) lié, d'une part, à la présence d'une fraction minoritaire d'uranium (VI) dans la solution initiale et, d'autre part, à l'oxydation partielle de l'uranium (IV) lors de la précipitation. Néanmoins, le rapport molaire (U+Th)/PO₄ apparaît invariablement égal à 2/3. Aucune phase secondaire n'est donc présente en surface ou au sein des échantillons pour des durées de recuit comprises entre 2 et 15 heures. Par ailleurs, les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour des échantillons frittés ont confirmé l'absence de phase secondaire. Toutefois, comme cela a été mentionné précédemment, la prolongation de la durée de traitement thermique au-delà de 20 heures peut conduire, à la

surface des solides, à l'apparition de phases secondaires minoritaires difficilement décelables telles que $U_2O(PO_4)_2$ ou $U(UO_2)(PO_4)_2$.

De manière à mettre en évidence l'amélioration significative de l'homogénéité des échantillons préparés par précipitation initiale du PHPTUH, une étude statistique relative à la variabilité du rapport molaire $U/(U+Th)$ a été menée. Les résultats des analyses réalisées sur des échantillons de β - $Th_3UP_6O_{23}$ préparés par "évaporation directe" (Figure 41a) ou par "précipitation" (Figure 41b) puis traités à 1250°C durant 10 heures sont reportés dans le diagramme ternaire ThO_2 - UO_2 - P_2O_5 .

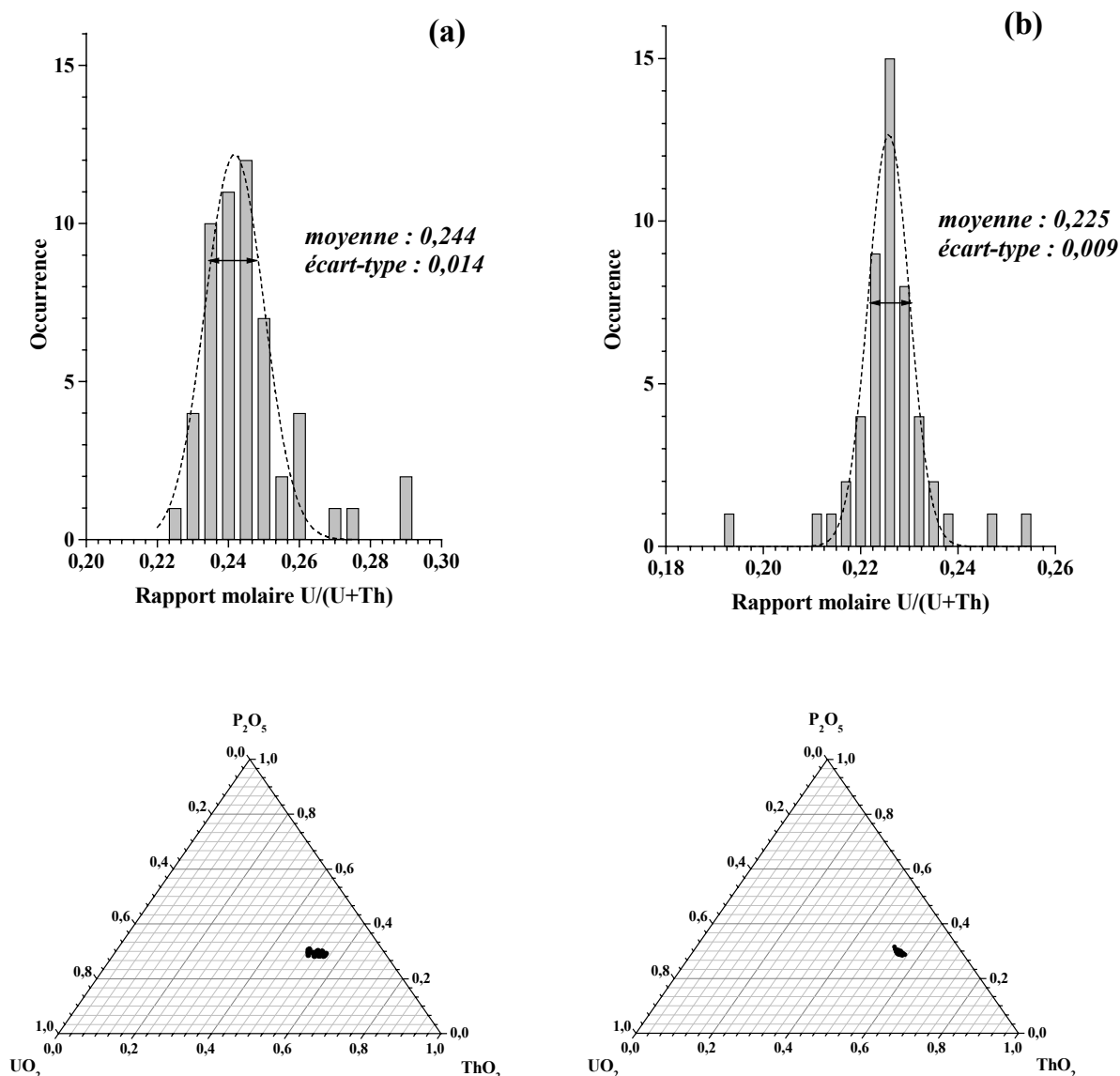


Figure 41. Analyse statistique effectuée par MASE du rapport molaire $U/(U+Th)$ pour des échantillons frittés de β - $Th_3UP_6O_{23}$ préparés par "évaporation directe" (a) ou par précipitation initiale du PHPTUH (b) ($\theta = 1250^\circ C$, $t = 10$ heures, $P = 300$ MPa) et représentation de la composition des échantillons dans le diagramme ternaire ThO_2 - UO_2 - P_2O_5 (valeurs exprimées en pourcentages massiques). L'écart-type représenté par une flèche est dans les deux cas inférieur à la largeur à mi-hauteur.

Comme cela était attendu, car déjà démontré pour les échantillons pulvérulents, l'homogénéité des solides est nettement améliorée par l'utilisation initiale de PHPTUH. L'écart-type relatif au rapport $U/(U+Th)$ est de 0,009 pour les échantillons préparés à partir de PHPTUH (moyenne : 0,225) alors qu'il atteint 0,014 pour ceux préparés par "évaporation directe" (moyenne : 0,244). La précipitation de solutions solides de PHPTUH homogènes à basse température permet donc de préparer des échantillons de meilleure qualité après pastillage puis traitement thermique même si les deux procédés de synthèse employés conduisent à des solides denses et monophasés. Dans ces conditions, le procédé par "précipitation" sera favorisé pour entreprendre la préparation de pastilles frittées de β -PDTU.

IV.6. Observations des échantillons frittés par microscopie électronique à balayage

Parallèlement aux suivis dimensionnels et densitométriques, les échantillons frittés de β -PDTU ont été observés par MEB de manière à mettre en évidence, entre autres, les effets de la durée et de la température de traitement thermique sur la morphologie des échantillons, notamment en terme de porosité. Les Figures 42a et 42b présentent respectivement la surface et une face de rupture d'un compact traité à 1200°C durant 12 heures ($P = 200$ MPa). Ces deux figures révèlent un solide faiblement densifié présentant peu de joints de grains ce qui lui confère l'aspect d'un compact pulvérulent. Cette observation est cohérente, d'une part, avec les mesures pycnométriques et, d'autre part, avec les résultats des études dilatométriques. Les grains, d'une taille inférieure ou égale au micron, forment des agrégats de quelques microns de longueur. Cette faible cohésion est associée à une valeur élevée de la surface spécifique (environ $2,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

En revanche, conformément aux résultats issus des études dilatométriques, les solides traités à 1250°C apparaissent très denses dès les premières heures de calcination (2,5 heures : Figures 42c et 42d). La surface des échantillons révèle un important grossissement des grains. Dans ces conditions expérimentales, la granulométrie moyenne atteint 2 à 5 μm et de nombreux joints de grains sont observés. De plus, l'aspect "strié" de ces grains révèle une croissance de type conchoïdal, indiquant que le frittage a probablement lieu *via* une étape de fusion ou de vaporisation locale à la surface de l'échantillon (la tension de vapeur à la surface des grains provoque le déplacement d'atomes qui vont minimiser leur énergie de surface en se logeant dans des aspérités). La répétition de ce phénomène conduit à la texture observée en surface. Quelques rares pores inter- et intra-granulaires, dont la dimension n'excède pas quelques centaines de nanomètres, sont observés à la surface et à l'intérieur de l'échantillon ce qui confirme son bon état de densification. Cette densification est corrélée à la diminution importante de la surface spécifique qui s'établit alors à environ $0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Enfin, la face de rupture observée sur la Figure 42d révèle que les fractures se produisent de manière transgranulaire, comportement caractéristique d'un matériau fragile [12], attestant de la solidité des joints de grains.

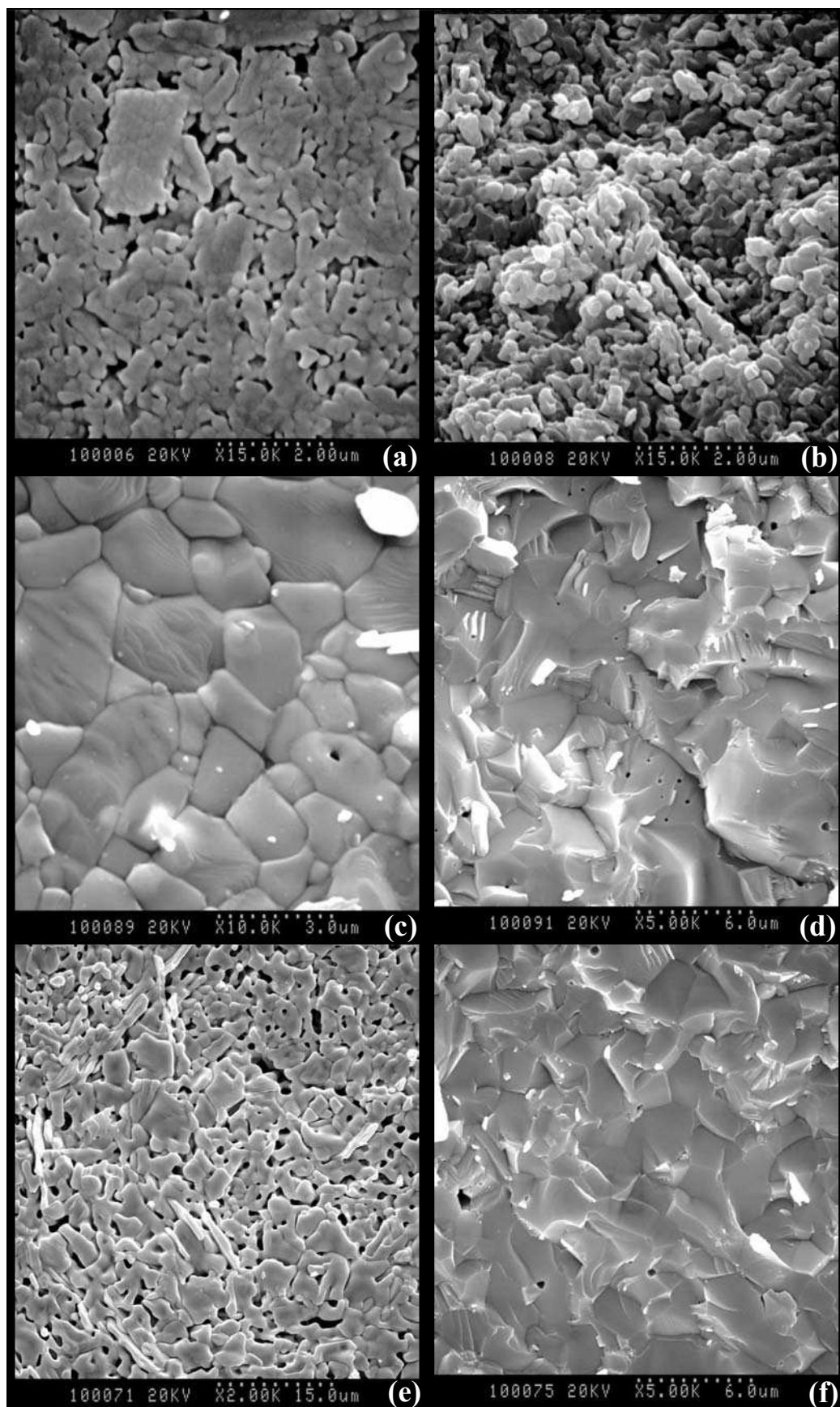


Figure 42. Observations par MEB d'échantillons frittés de β -PDTU ($x = 1,6$, $P = 300$ MPa) obtenus après traitement thermique à 1200°C durant 2 heures (a,b) et à 1250°C durant 2,5 heures (c,d) et 50 heures (e,f).

La prolongation de la durée de traitement thermique jusqu'à 60 heures provoque la dégradation de l'état de surface du matériau (Figures 42e et 42f). De nombreux pores ouverts, dont la taille peut atteindre 5 à 10 μm , se forment en raison de la décomposition superficielle et partielle du β -PDTU. La volatilisation de P_4O_{10} conduit alors à la formation de phases secondaires minoritaires appauvries en phosphate telles que $\text{U}_{2-x}\text{Th}_x\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Toutefois, cette décomposition paraît limitée à la surface du solide, l'intérieur de l'échantillon ne subissant aucune modification (des faciès de rupture identiques sont observés après 2,5 et 60 heures de traitement thermique). La localisation de ce phénomène à la seule surface des échantillons frittés a été confirmée au moyen de microanalyses par sonde électronique.

IV.7. Expériences complémentaires de frittage des solutions solides de β -PDTU

IV.7.1. Frittage sous charge

Des expériences complémentaires de frittage ont été entreprises par pastillage uniaxial à chaud sur le β -PDT et les solutions solides de β -PDTU, préparés à partir de PHPTH ou de PHPTUH. Les solides préalablement traités à 400°C puis broyés manuellement ont subi un cycle de traitement thermique sous charge. Ce dernier est constitué d'un traitement thermique d'une heure à 150°C, puis de 15 minutes à 800°C sous vide (avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹) et enfin de 4 heures à 1150°C sous atmosphère inerte (argon) en appliquant une pression constante comprise entre 15 et 30 MPa.

Les densités géométriques et effectives des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU préparés selon ce procédé sont reportées dans le Tableau 30. Quelles que soient la pression appliquée lors de la calcination à 1150°C et la composition chimique du solide, les échantillons présentent une densité effective proche de celle calculée. En effet, la densité géométrique relative atteint 96 à 99 % ce qui correspond à une porosité globale comprise entre 1 et 4 %. De plus, les résultats des expériences de pycnométrie à eau et à hélium (réalisées après dégazage de l'échantillon dans le fluide) conduisent à une densité relative variant entre 97 et 100 % de la valeur calculée. Sur la base de ces résultats, la contribution de la porosité ouverte s'établit entre 1 et 3 % tandis que la porosité fermée est comprise entre 0 et 2 %. Toutefois, les faibles différences observées selon la pression de pastillage appliquée par rapport aux incertitudes liées aux techniques expérimentales employées pour mener à bien ces différentes mesures ne permettent pas de conclure quant à l'influence de la pression sur la densification des échantillons obtenus.

Tableau 30. Densité des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU ($x = 1,6$) obtenus lors d'expériences de pressage uniaxial à chaud. Les densités relatives sont indiquées entre parenthèses.

Echantillon	β -PDT	β -PDT	β -PDTU	β -PDTU	β -PDTU
Pression appliquée (MPa)	15	30	30	27	27
$d_{\text{geom.}}^a$	5,11 (98 %)	5,12 (99%)	5,14 (97 %)	5,09 (96 %)	5,07 (96 %)
$d_{\text{eff.}}(\text{H}_2\text{O})^a$	5,02 (97 %)	5,15 (99%)	5,26 (99%)	5,25 (99 %)	5,26 (99 %)
$d_{\text{eff.}}(\text{He})^a$	5,11 (98 %)	5,18 (100%)	5,34 (100%)	5,32 (100 %)	5,31 (100 %)
Porosité ouverte	2 %	1 %	2 %	3 %	3 %
Porosité fermée	2 %	1 %	1 %	1 %	1 %

^a Incertitude associée aux mesures : 1 à 2 %

Les densités mesurées ont été corrélées aux observations par MEB (β -PDT fritté à 1150°C sous une pression de 15 MPa : Figure 43). Un nombre restreint de pores est observé sur les micrographies, que ce soit en surface ou à l'intérieur de l'échantillon. La densification globale de l'échantillon contribue à l'atténuation de la morphologie initiale des grains même s'il demeure possible d'observer quelques "fantômes" de joints de grains à la surface des solides. Le faciès de rupture demeure, quant à lui, typique d'un matériau fragile et conserve partiellement une morphologie en feuillets caractéristique du composé précipité initialement. Par ailleurs, il n'a pas été possible de déterminer la surface spécifique des échantillons par mesure B.E.T., celle-ci étant inférieure à la limite de détection de l'appareil (environ 100 cm².g⁻¹).

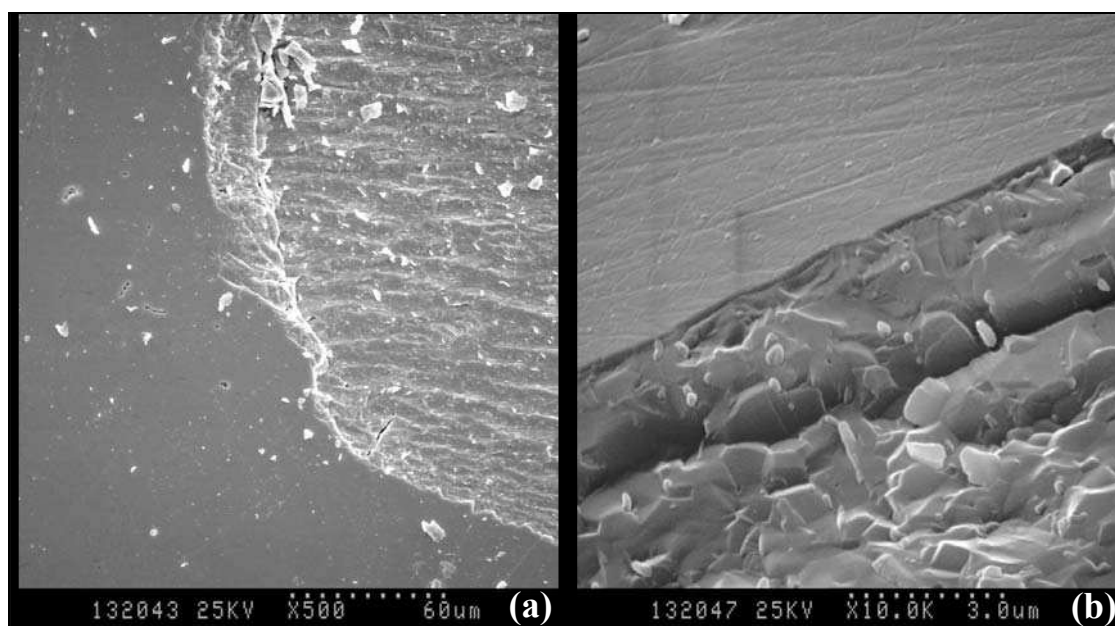


Figure 43. Observations par MEB d'un échantillon fritté de β -PDT préparé par pressage uniaxial à chaud ($P = 15 \text{ MPa}$, $\theta = 1150^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ heures}$).

IV.7.2. Frittage en bogue

De manière à éviter la formation de phases de décomposition telles que $U_{2-x}Th_xO(PO_4)_2$ à la surface des échantillons frittés de β -PDTU lors de recuits longs (plusieurs dizaines d'heures), des expériences de frittage en bogue ont aussi été entreprises. Après pastillage à température ambiante, les compacts de PHPTUH sont placés dans une nacelle d'alumine puis recouverts de β -PDTU pulvérulent, préparé préalablement par traitement thermique à 1250°C. La présence de ce composé limite le contact entre le compact et l'atmosphère gazeuse balayant l'échantillon lors de la calcination à 1250°C et contribue à éviter le déplacement de l'équilibre lié à la volatilisation de P_4O_{10} à la surface du fritté. Dans ces conditions, les phénomènes de décomposition à la surface des échantillons frittés paraissent limités, y compris pour des temps de recuit importants.

Contrairement à ce qui avait été observé lors d'un traitement thermique entrepris à 1250°C durant 50 heures (Figure 44b), les observations par microscopie électronique à balayage effectuées après 20 heures de traitement thermique en bogue n'ont pas révélé de dégradation superficielle (Figure 44a). Par ailleurs, cette technique de frittage ne paraît pas avoir modifié la morphologie générale des échantillons puisque seuls quelques pores de très petite dimension sont observés tandis que la taille moyenne des grains est comprise entre 1 et 4 μm ce qui apparaît cohérent avec les valeurs déterminées dans les conditions optimales de frittage du matériau. En outre, les expériences de MASE réalisées sur cet échantillon n'ont pas permis de déceler la présence de quantités significatives de $U_{2-x}Th_xO(PO_4)_2$ à la surface du matériau. Afin de confirmer l'efficacité de cette technique, particulièrement en terme d'absence de phase secondaire à la surface des solides, le frittage en bogue est actuellement à l'étude pour des durées de calcination plus importantes (voisines, par exemple, de 50 heures).

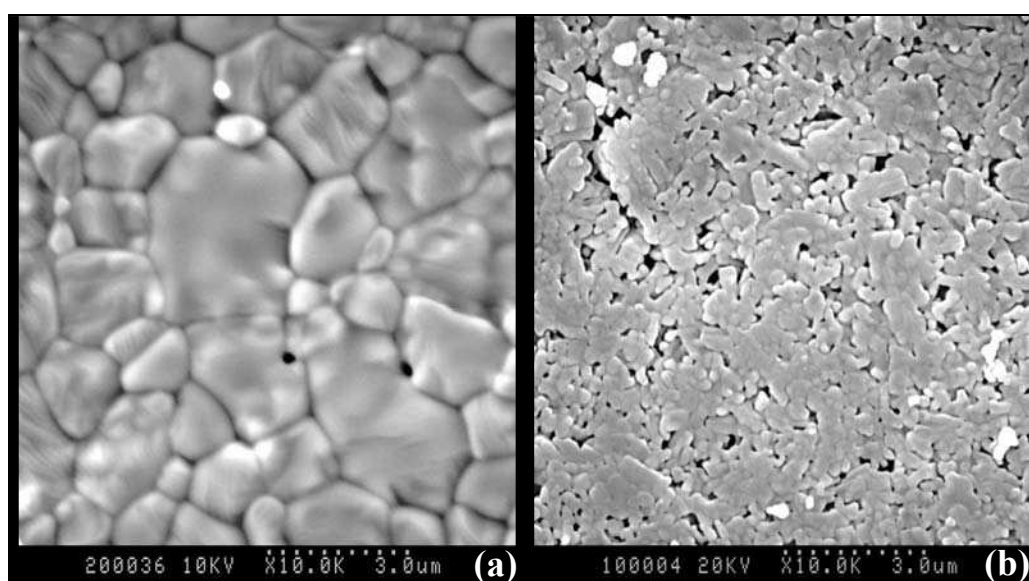


Figure 44. Observations par MEB d'échantillons frittés de β -PDTU ($x = 1,6$) préparés à 1250°C : frittage en bogue durant 20 heures (a) et frittage "classique" durant 50 heures (b).

Les résultats de frittage obtenus pour les solutions solides de β -PDTU ont confirmé la bonne aptitude à la densification de ces composés, préalablement démontrée pour le β -PDT. Des échantillons denses ont été préparés par un procédé simple constitué d'un pastillage uniaxial à température ambiante puis d'un traitement thermique à haute température.

Les études dilatométriques entreprises ont permis de fixer les conditions optimales de frittage du β -PDTU en terme de température et de durée de traitement thermique. Si l'étude a montré que la température de frittage du β -PDTU était voisine de 1250°C pour tous les solides analysés, la durée de recuit diffère suivant le procédé de synthèse employé : une densification maximale est, en effet, obtenue après 5 à 10 heures de traitement thermique pour les solides préparés par précipitation initiale de solutions solides de PHPTUH tandis qu'il semble difficile d'atteindre rapidement des densités équivalentes pour les échantillons préparés par "évaporation à sec" y compris pour de longues durées de recuit. Sur la base des résultats obtenus, les conditions de frittage ont été fixées aux valeurs suivantes : $t = 10$ heures, $\theta = 1250^\circ\text{C}$, $P = 200\text{-}800\text{ MPa}$.

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, la densité mesurée est systématiquement comprise entre 95 et 100 % de la valeur calculée. La porosité correspondante, quasiment équirépartie entre porosités ouverte et fermée, s'établit entre 1 et 5 %. Celle-ci est associée à de faibles valeurs de surface spécifique (de l'ordre de quelques centaines de $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$).

En outre, les expériences de MASE ont confirmé que les échantillons préparés étaient monophasés pour des durées de calcination comprises entre 10 et 20 heures. Au-delà de 20 heures de traitement, une dégradation de l'état de surface des solides liée à la volatilisation superficielle de P_4O_{10} a été mise en évidence pour certains échantillons. Ce phénomène conduit à la formation de phases appauvries en phosphate, largement minoritaires et localisées à la surface des échantillons. Enfin, les analyses statistiques visant à étudier la variabilité de la répartition des cations au sein du matériau selon la voie de synthèse employée ont confirmé les conclusions déjà formulées pour les échantillons pulvérulents. En effet, les pastilles préparées par précipitation initiale des solutions solides de PHPTUH présentent une homogénéité en terme de répartition cationique accrue par rapport à celle des solides obtenus par "évaporation directe".

La synthèse des solutions solides de β -PDTU à partir des solutions solides de PHPTUH permet donc d'améliorer de manière significative le frittage du solide en réduisant le temps de recuit nécessaire à l'obtention d'échantillons denses et en conduisant à une homogénéité accrue.

Références bibliographiques

- [1] D. Bernache-Assollant dans : "*Chimie-physique du frittage*", Ed. Hermes, Paris, **1993**.
- [2] D. Bernache-Assollant, *L'Industrie Céramique et Verrière*, 925, 257, **1997**.
- [3] W.J. Moore dans : "*Chimie Physique*", pp 620-621, Ed. Dunod, Paris, **1957**.
- [4] G.C. Kuczinsky, *Trans. A.I.M.E.*, 185, 169, **1949**.
- [5] G.C. Kuczinsky, *J. Appl. Phys.*, 21, 632, **1949**.
- [6] R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32-5, 787, **1961**.
- [7] R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32-5, 793, **1961**.
- [8] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, **2002**.
- [9] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. du Fou de Kerdaniel, L. Aranda, R. Podor, *Chem. Mater.*, 16, 3357, **2004**.
- [10] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [11] N. Dacheux, V. Brandel, *communication privée*, **2004**.
- [12] S.W. Freiman, *Ceram. Bull.*, 67-2, 392, **1988**.

CHAPITRE V :

*Préparation d'échantillons frittés de
matériaux composites à base de
 β -PDTU et de monazite*

V. Préparation d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite

Parmi les matrices de confinement étudiées à l'heure actuelle en vue de l'immobilisation des radionucléides en formation géologique profonde, certains composés permettent l'incorporation simultanée des actinides tri- et tétravalents. A titre d'exemple, on peut reporter la zirconolite ($\text{Ca}_{1-x}\text{An}_x^{\text{III}}\text{Zr}_{1-y}\text{An}_y^{\text{IV}}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$) [1], la britholite ($\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x-y}\text{An}_y^{\text{III}}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$) [2] et la solution solide monazite/brabantite ($\text{La}_{1-x}\text{An}_x^{\text{III}}\text{Ca}_{0,5-y}\text{An}_y^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$) [3].

Les premiers travaux relatifs à l'élaboration de britholites de formule générale $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}, \text{U}$) montrent que les quantités d'actinides tétravalents pouvant être introduites dans la structure sont limitées à 20 % en masse pour le thorium et environ 8 % en masse pour l'uranium, le néodyme jouant le rôle de simulant des actinides trivalents [4]. L'existence d'une solution solide entre la monazite et la brabantite [3] semble plus favorable à la préparation de solides incorporant des actinides à des degrés d'oxydation différents. Toutefois, l'introduction de certains cations tétravalents au sein de la brabantite, tels que le plutonium (IV), peut s'avérer complexe en raison de contraintes stériques et de réactions d'oxydo-réduction favorisées.

Compte tenu des difficultés inhérentes à la compatibilité entre la matrice et les propriétés physico-chimiques des éléments à incorporer, l'élaboration de matériaux composites à base de β -PDT et de monazite pourrait permettre d'incorporer simultanément des quantités importantes d'actinides tétravalents (présents dans une phase de type β -PDT) et trivalents (présents dans une phase de structure monazite). De plus, dans l'éventualité de l'immobilisation de plutonium (IV) sous forme de solution solide β -PDTPu, l'incorporation d'un élément absorbeur de neutrons au sein de la phase monazite, comme par exemple le gadolinium, permettrait de s'affranchir d'éventuels phénomènes liés à la criticité. Lors de cette étude, des matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite contenant, entre autres, du gadolinium ont été préparés selon plusieurs voies de synthèse. L'uranium (IV) est utilisé comme simulant des actinides tétravalents au sein de tels solides tandis que les ions lanthanides rendent compte du comportement des actinides trivalents.

V.1. Etudes préliminaires concernant la synthèse et le frittage de phosphates d'ions terres rares

V.1.1. Synthèse de phosphates d'ions terres rares

De nombreux protocoles de synthèse des phosphates d'ions lanthanides sont reportés dans la littérature [5,6]. Certains d'entre eux ont été adaptés à notre objectif, notamment par l'utilisation de synthèses principalement basées sur des procédés de précipitation par voie humide en système clos, en vue de la préparation de solides de type $\text{LnPO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

La synthèse dite "d'évaporation directe", initialement utilisée au cours de ce travail, est effectuée à partir d'un mélange de solutions contenant les cations désirés, indifféremment en milieu chlorhydrique ou nitrique (0,6 – 1,5M) et d'acide phosphorique concentré (5M) dans un rapport molaire $\text{M}^{\text{III}}/\text{PO}_4 = 1$. Le résidu issu de l'évaporation à sec du mélange sur banc de sable ($\theta = 150^\circ\text{C}$) est majoritairement amorphe. Il conduit à un composé cristallisé de structure monazite après traitement thermique entre 600°C et 700°C durant 12 heures [7]. Toutefois, comme dans le cas des solutions solides de β -PDTU, les composés préparés par cette voie de synthèse révèlent une répartition peu homogène des cations au sein de la structure. Un procédé de synthèse par précipitation a donc été privilégié pour la préparation des échantillons étudiés lors de ce travail.

Plusieurs méthodes de précipitation en système clos ont été mises en œuvre. Des expériences en milieu acide ont été menées à la fois sur banc de sable et en bombe calorimétrique (conditions hydrothermales). Les synthèses ont généralement été menées à partir de solutions acides contenant les ions terres rares (milieu chlorhydrique ou nitrique). Néanmoins, pour certains éléments de numéro atomique élevé ($Z \geq 69$), les cations ont été introduits sous forme d'oxyde, les poudres étant préalablement dissoutes dans l'acide chlorhydrique concentré (2M). Dans tous les cas, l'acide phosphorique (5M) a été utilisé comme agent phosphatant. Ces méthodes de synthèse ayant été détaillées précédemment pour le PHPTH et les solutions solides de PHPTUH (paragraphes II.2. et II.3.), l'ensemble du protocole expérimental ne sera pas développé ici. Les résultats montrent que trois phases différentes sont précipitées selon le rayon ionique moyen du (ou des) cation(s) considéré(s) et la température de synthèse. Il s'agit de la rhabdophane, de la monazite et du xénotime. Les conditions de préparation de l'une ou l'autre de ces structures seront discutées par la suite (paragraphes V.1.1.1. et V.1.1.2.). Si cette méthode permet d'obtenir des composés parfaitement cristallisés à faible température, il paraît en revanche difficile de garantir la précipitation quantitative des cations. En effet, le rendement de précipitation, déterminé pour diverses conditions expérimentales (Tableau 31), montre qu'au maximum 83% des cations

sont précipités selon ce procédé, cette valeur étant obtenue en augmentant le pH du milieu réactionnel de 0 à 1.

Tableau 31. Rendements de précipitation pour plusieurs conditions initiales.

	Rendement de précipitation (%)
HCl 1M	60,0
HNO ₃ 1M	67,0
HCl 1M (excès de 5% de PO ₄)	65,5
HCl 10 ⁻¹ M	83,5

De manière à améliorer le rendement de précipitation des cations trivalents, des expériences complémentaires ont été réalisées en milieu basique. Dans ce but, le procédé reporté par S. Lucas *et al.* [8,9] a été partiellement repris. Une solution contenant les cations en milieu acide est ajoutée goutte à goutte, sous agitation, à un mélange d'ammoniaque concentré (2M) et de dihydrogénophosphate d'ammonium, conduisant à une précipitation immédiate. L'amélioration de la cristallinité des solides est obtenue par une prolongation du traitement thermique sur banc de sable ($\theta = 150^\circ\text{C}$) s'étalant de quelques heures à plusieurs jours. Après séparation par centrifugation, lavage, puis séchage du solide, la précipitation des cations s'avère quasi quantitative pour toutes les conditions expérimentales étudiées. En revanche, les composés préparés apparaissent nettement moins bien cristallisés que lors de synthèses en milieu acide. A titre d'exemple, la largeur à mi-hauteur moyenne des raies de diffraction des rayons X de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ atteint $0,56^\circ$ lors d'une synthèse en milieu basique contre $0,17^\circ$ pour les échantillons préparés en milieu acide.

V.1.1.1. Relation entre la nature des phases précipitées et le rayon ionique

Afin d'étudier les différentes phases cristallines préparées, la synthèse de composés de formule générale $\text{LnPO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 2$) a été entreprise par précipitation en milieu acide pour l'ensemble des éléments de la série des lanthanides, à l'exception évidente du prométhéum (seul radioélément de cette famille, difficile à manipuler en quantité pondérable). Le récipient de Téflon constituant le système clos a été placé sur banc de sable ($\theta = 150^\circ\text{C}$) ou en autoclave ($\theta = 160^\circ\text{C}$) durant 2 à 3 semaines de manière à obtenir la phase thermodynamiquement stable dans nos conditions expérimentales.

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre des solides précipités montre la formation de trois phases cristallines distinctes selon le rayon ionique du cation considéré, pour une coordinence VIII (rhabdophane et xénotime) ou IX (monazite). Les valeurs de rayon ionique reportées par la suite [10] ont toutes été considérées en coordinence

VIII à des fins de comparaison. La monazite (système monoclinique, groupe d'espace : $P2_1/n$ [11]) est obtenue pour le lanthane ($^{VIII}r(\text{La}^{3+}) = 1,160 \text{ \AA}$) et le cérium ($^{VIII}r(\text{Ce}^{3+}) = 1,143 \text{ \AA}$), la rhabdophane (système hexagonal, groupe d'espace : $P3_121$ [12], hémihydratée) l'est du néodyme au dysprosium ($1,027 \text{ \AA} \leq ^{VIII}r(\text{Ln}^{3+}) \leq 1,109 \text{ \AA}$) tandis que le xénotime (système quadratique, groupe d'espace : $I4_1/amd$ [13], dihydratée) est préparé de l'holmium au lutétium ($0,977 \text{ \AA} \leq ^{VIII}r(\text{Ln}^{3+}) \leq 1,015 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction des rayons X caractéristiques des trois phases sont présentés, à titre d'exemple, sur la Figure 45 tandis que l'affinement des paramètres de maille des phases $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) obtenues est reporté dans le Tableau 32.

Tableau 32. Paramètres de maille déterminés pour les solides $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ précipités en système clos et en milieu acide à 150°C .

Composé	Type	$^{VIII}r(\text{Ln}^{3+}) \text{ (\AA)}$ [10]	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$\beta \text{ (}^\circ\text{)}$	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	Ref.
LaPO ₄	Mon.	1,160	6,841(2) <i>6,8313(1)</i>	7,079(3) <i>7,0705(9)</i>	6,508(4) <i>6,5034(9)</i>	103,33(7) <i>103,27(1)</i>	306,7(4) <i>305,7</i>	* [14]
CePO ₄	Mon.	1,143	6,803(3) <i>6,8004(11)</i>	7,030(3) <i>7,0231(13)</i>	6,472(4) <i>6,4717(1)</i>	103,60(4) <i>104,46(16)</i>	300,8(4) <i>300,6</i>	* [15]
NdPO ₄	Rhab.	1,109	7,014(3) <i>7,0046</i>	---	6,401(4) <i>6,3839</i>	---	272,7(4) <i>271,3</i>	* [16,17]
SmPO ₄	Rhab.	1,079	6,9369(7) <i>6,95</i>	---	6,344(1) <i>6,32</i>	---	264,4(1) <i>264,4</i>	* [16]
EuPO ₄	Rhab.	1,066	6,920(2) <i>6,91</i>	---	6,342(3) <i>6,34</i>	---	263,0(2) <i>262,2</i>	* [18]
GdPO ₄	Rhab.	1,053	6,9055(8) <i>6,9055(2)</i>	---	6,323(1) <i>6,3257(2)</i>	---	261,1(1) <i>261,2</i>	* [19]
TbPO ₄	Rhab.	1,040	6,868(2) <i>6,87</i>	---	6,325(6) <i>6,33</i>	---	258,4(4) <i>258,7</i>	* [18]
DyPO ₄	Rhab.	1,027	6,844(2) <i>6,80</i>	---	6,290(2) <i>6,29</i>	---	255,1(2) <i>251,9</i>	* [18]
HoPO ₄	Xen.	1,015	6,8971(8) <i>6,88</i>	---	6,0427(9) <i>6,02</i>	---	287,4(1) <i>284,6</i>	* [14]
ErPO ₄	Xen.	1,004	6,864(2) <i>6,89</i>	---	6,014(2) <i>6,01</i>	---	283,3(3) <i>285,3</i>	* [18]
TmPO ₄	Xen.	0,994	6,8468(7) <i>6,839(1)</i>	---	5,997(1) <i>5,986(1)</i>	---	281,1(2) <i>280,0</i>	* [20]
YbPO ₄	Xen.	0,985	6,832(1) <i>6,84</i>	---	5,981(2) <i>5,99</i>	---	279,2(2) <i>280,2</i>	* [18,21]
LuPO ₄	Xen.	0,977	6,806(2) <i>6,81</i>	---	5,957(2) <i>5,95</i>	---	275,9(3) <i>275,9</i>	* [18]

* cette étude : tous les composés de structure rhabdophane apparaissent hémihydratés tandis que ceux présentant la structure xénotime sont dihydratés. Pour les composés cités en référence, les taux d'hydratation sont les suivants : $n = 0$ (La, Ce, Ho, Tm) ; $n = 0,5$ (Nd, Sm) ; $n = 1$ (Eu, Gd, Tb) ; $n = 1,5$ (Dy) ; et $n = 3$ (Er, Yb, Lu).

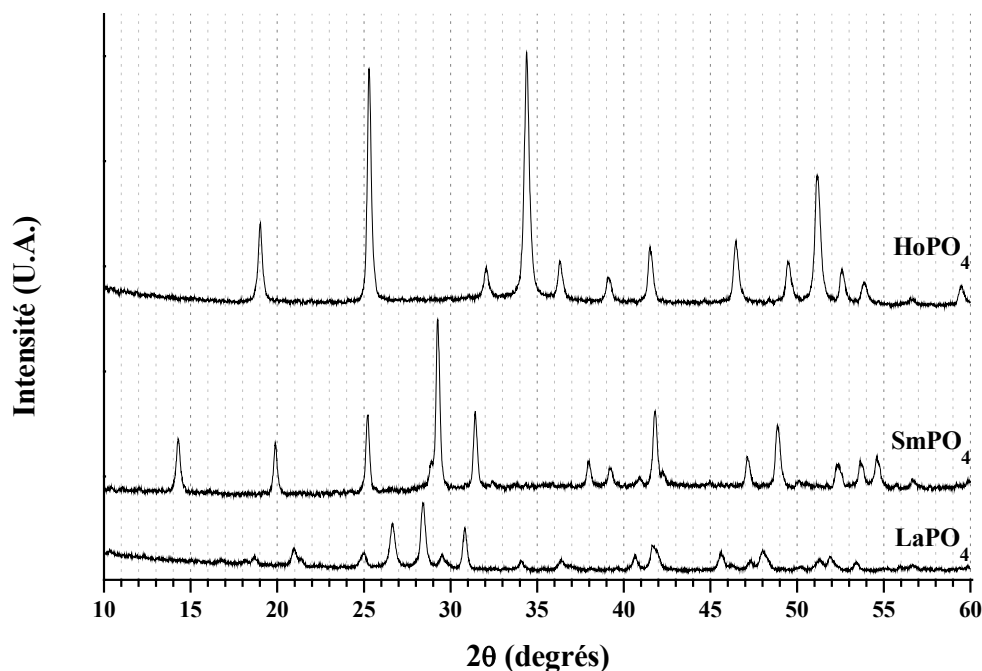


Figure 45. Diagrammes de diffraction des rayons X de LaPO_4 (monazite) (a), de SmPO_4 (rhabdophane) (b) et de HoPO_4 (xénotime) (c).

Compte tenu de ces résultats, et dans l'optique de la synthèse de matrices composites à base de β -PDTU et de monazite, la synthèse de solutions solides de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ a été entreprise. En effet, le gadolinium joue le rôle d'élément absorbant de neutrons et permet de palier à d'éventuels problèmes de criticité liés à l'immobilisation de plutonium ^{238}Pu et ^{239}Pu dans un matériau de type β -PDTPu / Monazite. La préparation de plusieurs solides de composition variable a donc été entreprise en milieu acide sur banc de sable à 150°C [22]. L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 46) montre que la phase préparée dépend du rapport molaire La/Gd au sein du solide. Une structure rhabdophane (forme hexagonale) est obtenue pour des valeurs de x supérieures à 0,4 tandis que les solides précipitent dans la structure monazite (forme monoclinique) pour $x \leq 0,3$. Pour une composition voisine de $x = 0,35$, un mélange des deux phases est obtenu. Comme cela vient d'être reporté, la nature des phases précipitées dépend de la valeur du rayon ionique moyen en coordinence VIII. En effet, si l'on tient compte du rayon ionique moyen au sein de la solution solide, c'est à dire :

$$\overline{\text{VIII}}_{\text{r}}(\text{Ln}^{3+}) = (1-x) [\text{VIII}]_{\text{r}}(\text{La}^{3+}) + x [\text{VIII}]_{\text{r}}(\text{Gd}^{3+}) \quad (34.)$$

la structure rhabdophane est obtenue pour $\overline{\text{VIII}}_{\text{r}}(\text{Ln}^{3+}) \leq 1,117 \text{ \AA}$ alors que la structure monazite est précipitée pour $\overline{\text{VIII}}_{\text{r}}(\text{Ln}^{3+}) \geq 1,128 \text{ \AA}$ ce qui est conforme aux résultats

précédents, le changement de la nature de la phase précipitée intervenant entre le cérium ($^{[VIII]}_r(\text{Ce}^{3+}) = 1,143 \text{ \AA}$) et le néodyme ($^{[VIII]}_r(\text{Nd}^{3+}) = 1,027 \text{ \AA}$). Les résultats d'affinement des paramètres de maille des solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ sont présentés dans le Tableau 33.

Tableau 33. Paramètres de maille déterminés pour les solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ précipitées à 150°C en système clos [22].

Composé	Type	$\overline{\text{VIII}}_r(\text{Ln}^{3+}) (\text{\AA})$	$a (\text{\AA})$	$b (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$\beta (^\circ)$	$V (\text{\AA}^3)$
$\text{La}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{PO}_4$	Mon.	1,128	6,797(1)	7,015(2)	6,452(3)	103,60(3)	299,0(3)
$\text{La}_{0,65}\text{Gd}_{0,35}\text{PO}_4^*$	Mélange	1,122	6,806(9)	7,020(5)	6,467(8)	103,61(7)	300,3(9)
$\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{PO}_4$	Rhab.**	1,117	7,042(2)	---	6,447(5)	---	276,9(4)
$\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{PO}_4$	Rhab.**	1,107	7,007(2)	---	6,401(3)	---	272,2(3)

* Composition moyenne du solide dans le mélange

** La rhabdophane est toujours hémihydratée dans les conditions expérimentales retenues

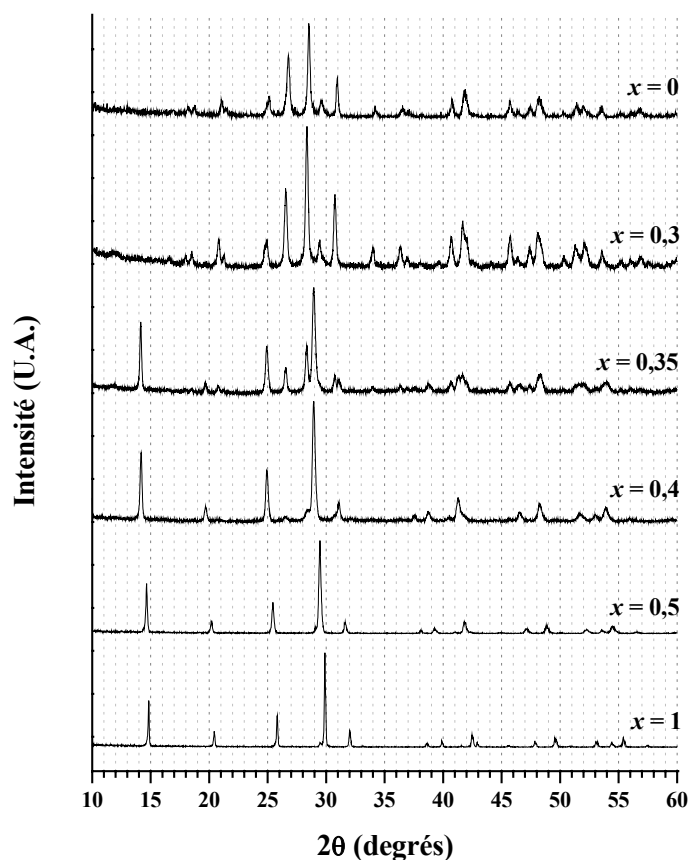


Figure 46. Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$, n H_2O ($\theta = 150^\circ\text{C}$, $t = 2\text{-}3$ semaines) [22].

V.1.1.2. Influence de la température sur la nature des phases précipitées

Comme cela vient d'être démontré, le rayon ionique du cation trivalent influence très fortement la nature de la phase cristalline précipitée en système clos. Un deuxième paramètre important susceptible d'en modifier la nature est la température à laquelle sont effectuées les synthèses. Des synthèses ont donc été menées en milieu acide, entre 70°C et 140°C. Elles ont principalement porté sur trois ions lanthanides : le lanthane, le cérium et le praséodyme et ont conduit aux résultats reportés dans le Tableau 34. Ces résultats, ainsi qu'une partie de ceux reportés dans les Tableaux 32 et 33, sont reportés dans un diagramme température / rayon ionique (Figure 47).

Tableau 34. Nature des phases précipitées pour plusieurs températures de synthèse.

	70°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C
Lanthane	Rhab.	Rhab.	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.
Cérium	Rhab.	Rhab.	Rhab.	Mélange	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.
Praséodyme	Rhab.	Rhab.	Rhab.	Rhab.	Rhab.	Mélange	Mélange	Mon.	Mon.

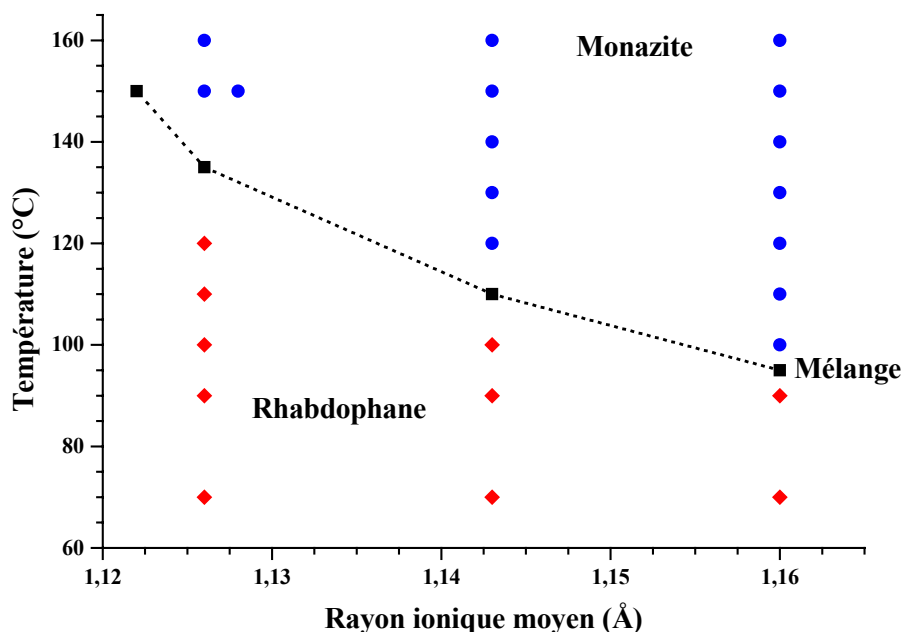


Figure 47. Répartition des structures précipitées pour $\text{LnPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ en fonction de la température de synthèse et du rayon ionique moyen du cation trivalent.

La nature du solide précipité est très sensible à la température de synthèse puisqu'une élévation de température de seulement 10°C conduit, par exemple, à la modification de la phase cristalline stabilisée pour le lanthane. Deux interprétations peuvent alors être formulées : si la différence entre les deux phases résulte d'un processus purement

thermodynamique, la nature du solide précipité initialement est modifiée avec la température de synthèse tout en demeurant indépendante de la durée de maturation. *A contrario*, dans le cas d'un processus contrôlé cinétiquement, une phase de structure rhabdophane pourrait être précipitée initialement quel que soit l'ion lanthanide considéré puis se transformerait en monazite de manière progressive, avec une vitesse variable selon l'ion terre rare considéré (la vitesse de transformation dépendant aussi de la température).

Afin de confirmer l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, un échantillon de $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane) a été placé dans les conditions de stabilité de la structure monazite (HCl 1M, 120°C). Après un mois, le solide a été séparé de la phase aqueuse par centrifugation puis analysé par diffraction des rayons X. Le diagramme enregistré correspond alors à celui de la monazite LaPO_4 . L'existence d'une transformation lente de la rhabdophane en monazite est donc confirmée pour le lanthane. A l'inverse, la mise en contact d'un échantillon de LaPO_4 (monazite) avec la solution à 90°C pour la même durée de traitement ne conduit à aucune modification de la structure cristalline observée. La transition de phase entre la monazite et la rhabdophane en solution apparaît donc soit extrêmement lente, soit thermodynamiquement défavorisée.

V.1.2. Etude du frittage des échantillons de phosphates d'ions terres rares

V.1.2.1. Comportement des échantillons en fonction de la température de traitement thermique

Préalablement à la préparation d'échantillons frittés de monazites, le comportement des solides précipités en système clos (milieu acide) à 150°C durant 1 à 3 semaines a été suivi en fonction de la température de traitement thermique. Les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre de $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (structure rhabdophane), enregistrés entre 25°C et 1175°C, sont présentés en annexe A4.

Pour le phosphate de praséodyme hémihydraté, la structure hexagonale demeure stable jusqu'à 600°C. A partir de 700°C, l'apparition de raies de diffraction des rayons X supplémentaires marque le début de sa transformation en monazite (forme monoclinique), laquelle s'achève entre 800°C et 900°C. Un comportement similaire est observé dans le cas du phosphate de gadolinium hémihydraté pour lequel la transformation de la rhabdophane en monazite intervient entre 900°C et 1000°C ce qui est cohérent avec les résultats reportés par Jonasson *et al.* au terme d'études thermogravimétrique et thermique différentielle [23]. Suite à la déshydratation de la rhabdophane entre 200°C et 250°C, la transformation de la rhabdophane anhydre en monazite se produit entre 500°C et 900°C, selon l'ion lanthanide considéré, et est associée à un pic exothermique de faible intensité sur la courbe d'ATD.

Dans le cas du phosphate de lanthane, le diagramme de diffraction des rayons X n'est pas modifié de manière significative au cours du traitement thermique jusqu'à 1200°C ce qui

confirme que la structure monazite est thermodynamiquement stable sur tout l'intervalle de température considéré. Sa décomposition ne survient en réalité que pour des températures proches de celle de la fusion (soit environ 2000°C) et conduit alors à la formation de phases appauvries en phosphates [5].

V.1.2.2. Etude dilatométrique

L'étude du frittage de phosphates d'ions terres rares, qu'ils soient initialement précipités au sein d'une structure rhabdophane ou monazite, a été entreprise selon un protocole en deux étapes similaire à celui mis au point pour les solutions solides de PHPTUH. Les solides précipités à 150°C ont été mis en forme par pastillage uniaxial à température ambiante puis calcinés à haute température. Une étude dilatométrique a permis de suivre le retrait relatif en fonction de la température de traitement thermique (Figure 48).

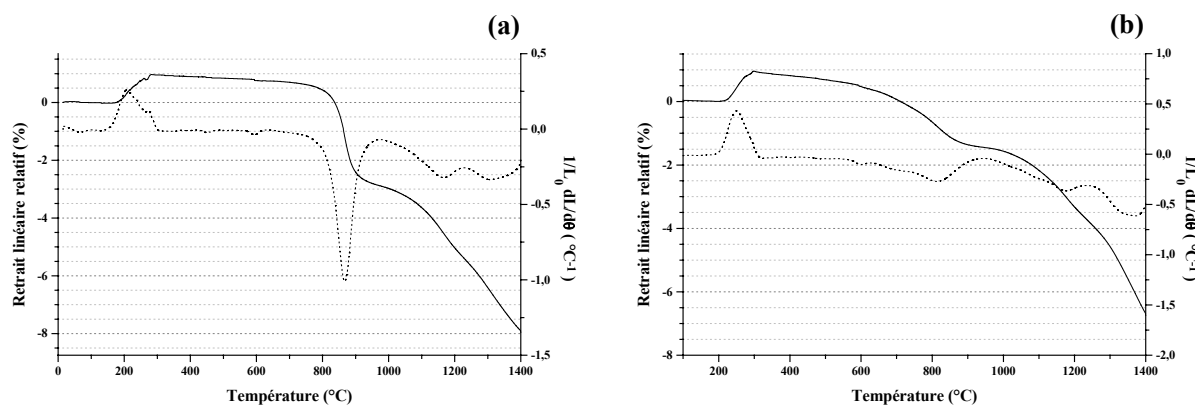


Figure 48. Variation du retrait linéaire relatif d'échantillons de $GdPO_4, 0,5 H_2O$ (a) et de $La_{0,5}Gd_{0,5}PO_4, 0,5 H_2O$ (b) en fonction de la température.

Pour les deux échantillons, la courbe dilatométrique présente trois accidents principaux. La dilatation observée aux alentours de 200°C peut être attribuée au départ de molécules d'eau de nature zéolitique présentes dans la structure rhabdophane tandis que les deux étapes de retrait ultérieures correspondent à la transformation de la rhabdophane anhydre en monazite (vers 800-870°C) puis au frittage de l'échantillon (au-delà de 1200°C). Ainsi, la température optimale de frittage des monazites préparées selon ce procédé s'établit vers 1400°C. Toutefois, dans l'optique de la préparation ultérieure de matériaux composites à base de monazite et de β -PDTU, cette température apparaît trop élevée pour assurer la stabilité de la phase β -PDTU. Des expériences de frittage ont donc été entreprises à 1300°C, température limite de stabilité du β -PDTU, afin d'évaluer l'état de densification des monazites. Tous les échantillons étudiés présentent une densité effective relative comprise entre 95 et 100 % de la valeur calculée. En revanche, la densité relative apparente demeure le plus souvent inférieure à 90 %. Ces valeurs attestent de la présence d'une porosité ouverte supérieure à 10 %. Le traitement thermique à 1300°C permet donc l'établissement de joints de grains conduisant à

une consolidation du compact mais n'apparaît pas suffisante pour assurer une bonne densification du matériau.

Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés par S. Lucas [8] qui a préparé des échantillons de rhabdophane LaPO_4 , $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ou CePO_4 , $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ par précipitation en milieu acide à température ambiante. A partir de ces échantillons, présentant initialement un taux de compaction à cru compris entre 50 et 60 %, des solides denses ont été obtenus après traitement thermique à 1400°C sous air durant une heure (l'ensemble des échantillons étudiés présentant une densité apparente relative comprise entre 90 et 95 %). L'augmentation de la température de calcination des phosphates d'ions terres rares de 1300 à 1400°C permet donc d'éliminer la majeure partie de la porosité. Néanmoins, les densités mesurées restent inférieures à celles déterminées pour les solutions solides de β -PDTU (95 – 98 %), confirmant que la monazite présente une aptitude au frittage naturel moins prononcée que le β -PDTU. Afin d'améliorer la densification des échantillons de monazite, des expériences de frittage sous charge ont été menées sur plusieurs échantillons de phosphates d'ions lanthanides. Le traitement thermique final a été effectué à 1150°C durant 4 heures sous une pression comprise entre 15 et 30 MPa. Quel que soit l'ion lanthanide considéré, les échantillons présentent une densité proche de la valeur calculée d'après les paramètres de maille (Tableau 35). Les densités relatives apparentes s'établissent entre 95 et 100 % tandis que la densité géométrique est comprise entre 89 et 97%. Les valeurs des porosités ouverte et fermée correspondantes sont donc respectivement voisines de 3 à 9 % et de 0 à 5 %. Par ailleurs, il semble que la densité soit sensiblement améliorée par l'utilisation initiale de rhabdophane ou de xénotime plutôt que de monazite lors du processus de frittage.

Tableau 35. Densités des échantillons frittés de LnPO_4 préparés par pressage uniaxial à chaud.

Structure précipitée		d_{calc}	$d_{\text{géom}}$		$d_{\text{app.}}$		$d_{\text{eff.}}$		P.O. *	P.F. *
LaPO_4	Mon.	5,08	4,51	89 %	4,83	95 %	4,96	98 %	9	2
CePO_4	Mon.	5,29	4,77	90 %	5,02	95 %	5,12	97 %	5	3
PrPO_4	Rhab.	5,31	4,88	92 %	5,16	97 %	5,16	97 %	5	3
NdPO_4	Rhab.	5,45	5,17	95 %	5,35	98 %	5,41	99 %	4	1
SmPO_4	Rhab.	5,65	5,48	97 %	5,63	100 %	5,70	100 %	3	0
EuPO_4	Rhab.	5,82	5,51	95 %	5,64	97 %	5,68	98 %	3	2
GdPO_4	Rhab.	6,00	5,78	96 %	5,92	99 %	5,99	100 %	4	0
TbPO_4	Rhab.	5,79	5,52	95 %	5,68	98 %	5,71	99 %	4	1
HoPO_4	Xen.	6,04	5,57	92 %	5,71	95 %	5,75	95 %	3	5
TmPO_4	Xen.	6,28	6,01	96 %	6,19	99 %	6,26	100 %	4	0

* P.O. : Porosité ouverte - P.F. : Porosité fermée

V.2. Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite

V.2.1. Préparation des précurseurs à basse température

Dans l'optique d'une incorporation simultanée des actinides tri- et tétravalents au sein d'un matériau unique, l'élaboration de composites à base de β -PDTU et de monazite a été entreprise en utilisant deux voies de synthèse : une méthode reposant sur la précipitation simultanée des deux précurseurs des phases considérées, appelée "voie humide" par la suite, et une méthode dite "voie sèche", impliquant le mélange initial des deux précurseurs préparés séparément.

Le principe de synthèse par "voie humide" reprend le protocole exposé précédemment pour les solutions solides de PHPTUH (chapitre II.3.) et les monazites/rhabdophanes (chapitre V.1.1.). Un mélange de solutions renfermant les cations (U^{4+} , Th^{4+} , Ln^{3+}) en milieu acide est complexé par ajout d'acide phosphorique concentré (5M). Le gel initialement formé conduit progressivement à un précipité cristallisé lors du traitement thermique en système clos sur banc de sable (90-160°C) ou en bombe calorimétrique (160°C, conditions hydrothermales) durant plusieurs jours à plusieurs semaines. Après centrifugation, lavage, puis séchage, le système biphasé préparé est constitué d'une part de PHPTUH et, d'autre part, de rhabdophane ou de monazite selon les conditions expérimentales (température, rayon ionique moyen de(s) l'ion(s) lanthanide(s)).

La méthode de synthèse appelée "voie sèche" est basée sur la préparation séparée des précurseurs des deux phases. Les solutions solides de PHPTUH sont préparées selon le protocole décrit précédemment tandis que les phosphates d'ions terres rares sont précipités indifféremment en milieu basique ou acide. De manière à obtenir un mélange homogène après traitement thermique à haute température, le mélange préparé à partir des deux solides est broyé mécaniquement à l'aide d'un vibrobroyeur durant 10 à 30 minutes (15 Hz).

Après traitement thermique à haute température sous atmosphère inerte (argon), les solides préparés par l'une ou l'autre des voies de synthèse conduisent à un mélange constitué de β -PDTU et de monazite. Plusieurs compositions de matériaux composites ont été étudiées. Les proportions de chaque phase au sein du solide ont été définies par rapport au rapport molaire M^{IV}/M^{III} . Ainsi, un échantillon dont la composition est notée "80/20" présente une formule chimique $[Th_{4-x}U_xP_6O_{23}][LnPO_4]$, ce qui correspond à un mélange équimolaire de β -PDTU et de monazite mais à un nombre de moles de cations tétravalents quatre fois supérieur à celui des cations trivalents.

V.2.2. Caractérisation des précurseurs préparés par "voie humide"

V.2.2.1. Observations des précurseurs préparés par "voie humide" par MEB

Le solide préparé à partir d'un mélange de cations tri- (Gd^{3+}) et tétravalents (Th^{4+} , U^{4+}) en solution est constitué de deux phases présentant deux morphologies distinctes (Figure 49). Des agrégats d'une taille comprise entre 20 et 30 μm (observés sur les Figures 49a et 49b) ont été attribués à la solution solide de PHPTUH. Comme cela a déjà été mentionné, cette morphologie en feuillets est caractéristique de ce composé et demeure en bon accord avec les observations déjà reportées pour la solution solide de PHPTUH (paragraphe III.4.4., Figure 30) ou pour le PHPTH (paragraphe III.1.5., Figures 14e et 14f). Par ailleurs, des analyses X-EDS ont révélé une ségrégation chimique totale entre les cations trivalents et tétravalents puisque le gadolinium n'a pas pu être détecté dans ces agglomérats.

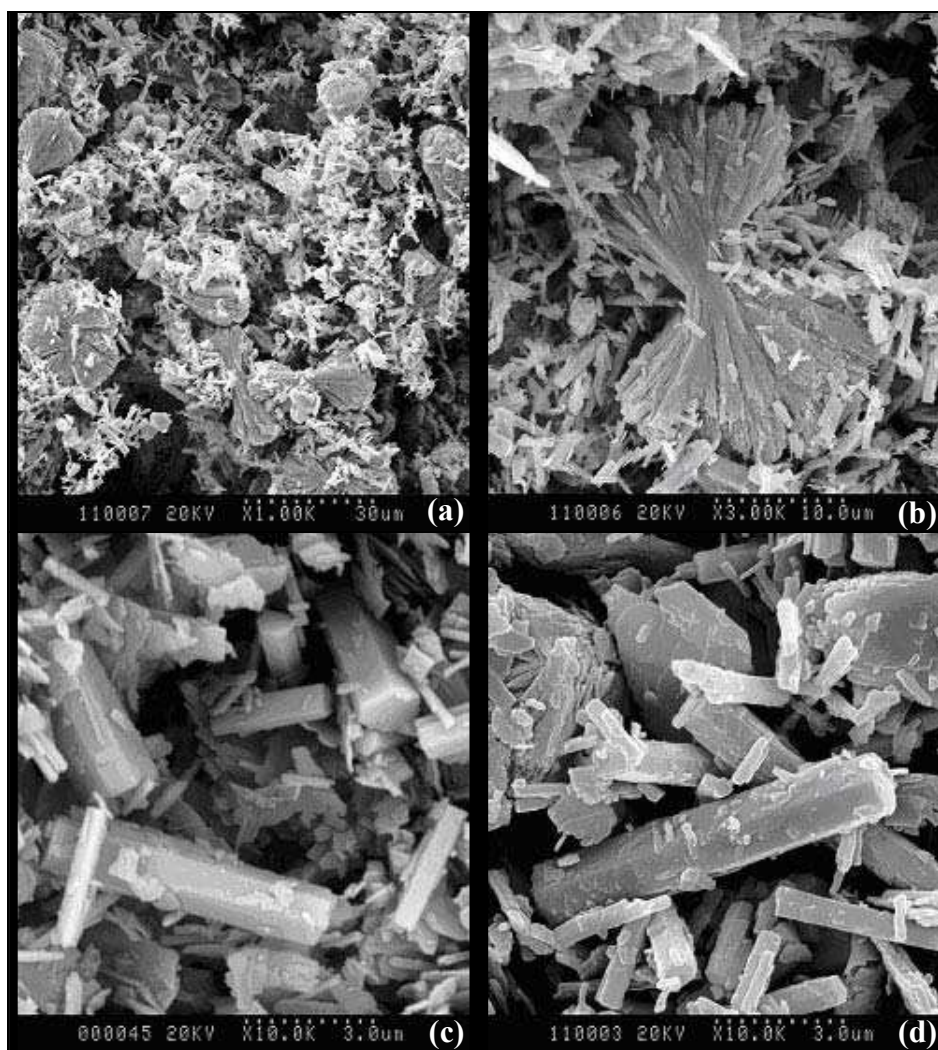


Figure 49. Observation par MEB d'un mélange constitué de PHPTUH ($x = 2,4$) et de $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (80/20) préparé par "voie humide" ($\theta = 150^\circ\text{C}$, $t = 1$ semaine).

La rhabdophane $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ précipite majoritairement, comme l'atteste son nom (du grec rhabdos signifiant baguette), sous forme d'aiguilles de petite dimension, ici voisine de 3 à 5 μm : Figures 49c et 49d. Néanmoins certains grains de taille submicrométrique ont aussi été mis en évidence. Les cristaux adoptent une morphologie en bâtonnets, de section hexagonale, caractéristique du système cristallin. D'une manière générale, les cristaux de rhabdophane et de PHPTUH apparaissent très bien cristallisés comme cela sera confirmé par la suite d'après l'étude par diffraction des rayons X.

V.2.2.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique

Des résultats de microanalyses par sonde électronique d'un précurseur de matériau composite à base de PHPTUH ($x = 1,6$) et de rhabdophane $\text{Gd}_{0,6}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, préparé par "voie humide", sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36. Résultats de MASE d'un échantillon précurseur à base de $\text{Th}_{1,2}\text{U}_{0,8}(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)$, H_2O et $\text{Gd}_{0,6}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (50/50) préparé par "voie humide".

Valeurs calculées								
	U (%mas.)	Th (%mas.)	La (%mas.)	Nd (%mas.)	Gd (%mas.)	P (%mas.)	M/PO ₄	
PHPTUH ($x = 1,6$)	24,6	36,0	---	---	---	12,0	0,67	I
Rhabdophane	---	---	10,9	11,3	37,0	12,2	1,00	II
Valeurs expérimentales								
	U (%mas.)	Th (%mas.)	La (%mas.)	Nd (%mas.)	Gd (%mas.)	P (%mas.)	M/PO ₄	
Précurseur	$23,6 \pm 1,4$	$37,2 \pm 0,5$	N.S.	$0,2 \pm 0,1$	N.S.	$12,1 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,01$	I
"voie humide"	$0,8 \pm 0,4$	N.S.	$11,2 \pm 0,6$	$10,3 \pm 0,7$	$35,5 \pm 1,3$	$12,9 \pm 0,1$	$1,00 \pm 0,01$	II

N.S. : valeur non significative

Pour les deux phases constitutives du précurseur préparé, les pourcentages massiques élémentaires et les rapports molaires cations/PO₄ sont en très bon accord avec les valeurs escomptées. La ségrégation des cations trivalents et tétravalents apparaît quasi totale bien qu'il soit possible d'observer une faible quantité d'uranium (moins de 1 % en masse) dans la rhabdophane et, inversement, de néodyme dans la solution solide de PHPTUH. En effet, l'insertion de cations tétravalents dans les phases de type rhabdophane ou monazite est possible par le biais de mécanismes lacunaires jusqu'à environ 1 % en masse [3] tandis que la structure du β -PDT peut contenir une faible proportion d'éléments trivalents (jusqu'à 0,5% en masse) [24]. Aucune phase supplémentaire n'est donc observée dans le précurseur.

V.2.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X par la poudre

Le diagramme de diffraction des rayons X par la poudre, enregistré pour un précurseur de matériau composite à base de PHPTUH ($x = 1,6$) et de rhabdophane $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Figure 50), confirme les résultats obtenus par MASE. La totalité des raies de diffraction observées sur le diagramme correspond à la rhabdophane ou à la solution solide de PHPTUH. Aucune raie supplémentaire n'a été détectée, excluant ainsi la présence de phases supplémentaires indésirables.

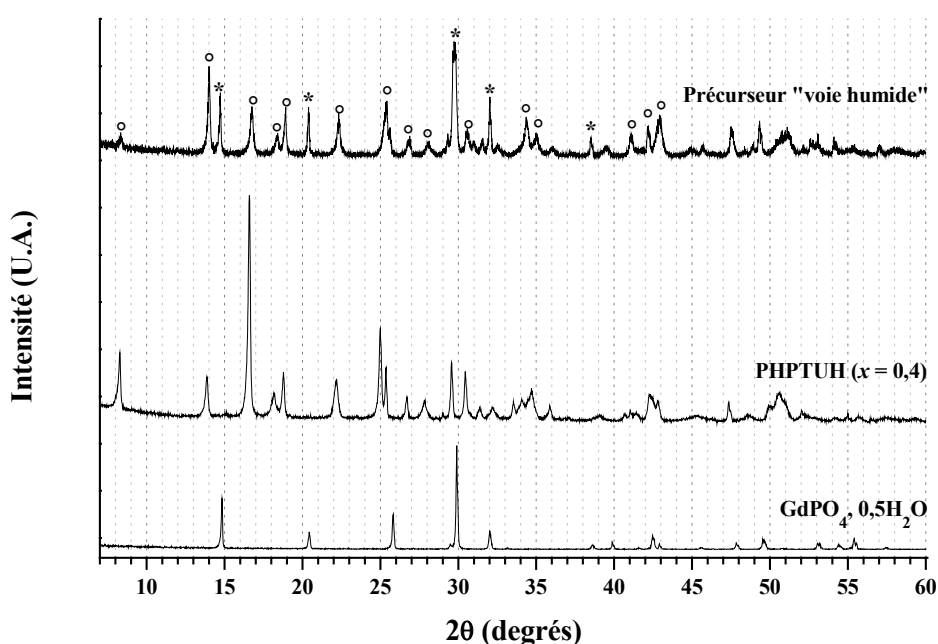


Figure 50. Diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre d'un échantillon précurseur à base de rhabdophane et de PHPTUH : raies de diffraction de $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (*) et de PHPTUH (°).

V.2.3. Comportement des échantillons précurseurs en fonction de la température de traitement thermique

V.2.3.1. Diffraction des rayons X par la poudre

La variation du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un échantillon de matériau composite 50/50 à base de PHPTUH ($x = 1,6$) et de $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (préparé par voie humide) a été suivie *in situ* en fonction de la température de traitement thermique entre 200°C et 1200°C (Figure 51).

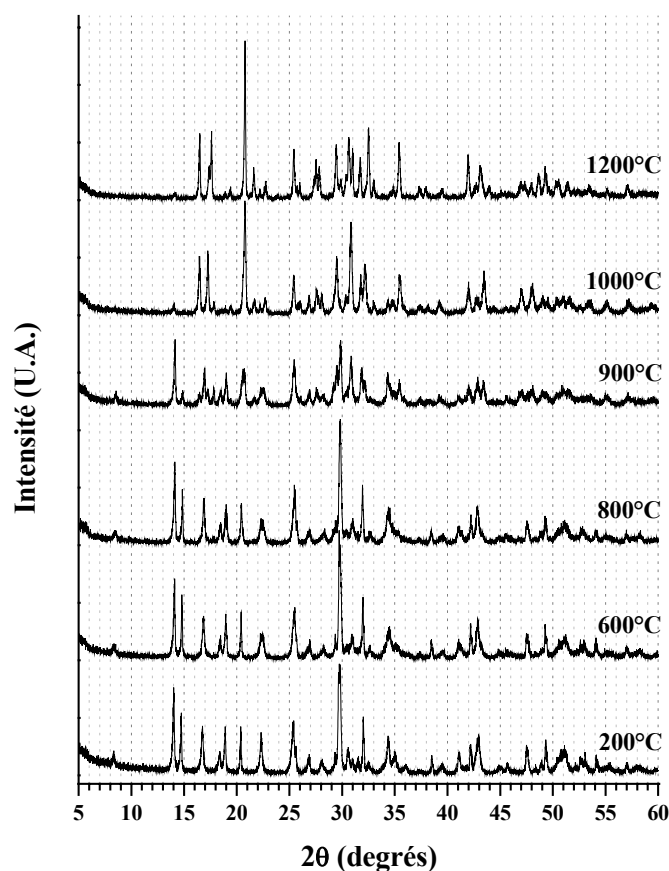


Figure 51. Variation du diagramme de diffraction des rayons X d'un matériau composite 50/50 à base de PHPTUH ($x = 1,6$) et de $GdPO_4 \cdot 0,5 H_2O$ en fonction de la température de traitement thermique ("voie humide", $\theta = 150^\circ C$, $t = 1$ semaine).

Comme cela a été décrit précédemment, le diagramme enregistré à $200^\circ C$ atteste de la présence d'un composé parfaitement cristallisé constitué, d'une part, de PHPTUH et, d'autre part, de rhabdophane. Compte tenu de la complexité des diagrammes enregistrés, il est difficile d'observer la transformation du PHPTUH en α -PDTU. Le diagramme demeure donc sensiblement identique entre $200^\circ C$ et $900^\circ C$, température à laquelle l'apparition de nouvelles raies de diffraction des rayons X indique le début des transitions de phase entre α -PDTU et β -PDTU et entre la rhabdophane et la monazite. Ces deux transformations sont achevées à $1000^\circ C$ ce qui est cohérent avec les résultats reportés précédemment pour chacune des deux phases prises séparément. La coexistence de α -PDTU et de la rhabdophane $GdPO_4$ au sein d'un même échantillon n'entraîne donc pas de modification significative par rapport aux deux composés purs.

Au-delà de $1000^\circ C$, le diagramme de diffraction des rayons X correspond à un mélange de β -PDTU et de monazite (Figure 52). Les paramètres de maille de chacune des

deux phases, déterminés à l'aide du logiciel U-Fit [25] à partir du diagramme de diffraction des rayons X enregistré *in situ* à 1100°C, ont pour valeurs $a = 12,785(5) \text{ \AA}$, $b = 10,390(3) \text{ \AA}$, $c = 7,030(3) \text{ \AA}$ pour la solution solide de β -PDTU et $a = 6,65(1) \text{ \AA}$, $b = 6,85(2) \text{ \AA}$, $c = 6,28(1) \text{ \AA}$, $\beta = 104,3(3)^\circ$ pour la monazite GdPO_4 . Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature, à savoir respectivement $a = 12,7856 \text{ \AA}$, $b = 10,383 \text{ \AA}$, $c = 7,027 \text{ \AA}$ [26] et $a = 6,6435(9) \text{ \AA}$, $b = 6,8414(10) \text{ \AA}$, $c = 6,3281(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 103,976(9)^\circ$ [14]. Aucune phase supplémentaire n'a été mise en évidence attestant qu'aucune réaction chimique n'est intervenue entre les deux phases β -PDTU et GdPO_4 . Dans ces conditions, chaque phase apparaît stable au sein du matériau biphasé final ce qui a été confirmé à l'échelle submicrométrique par des études de Microscopie Electronique à Transmission (annexe A5).

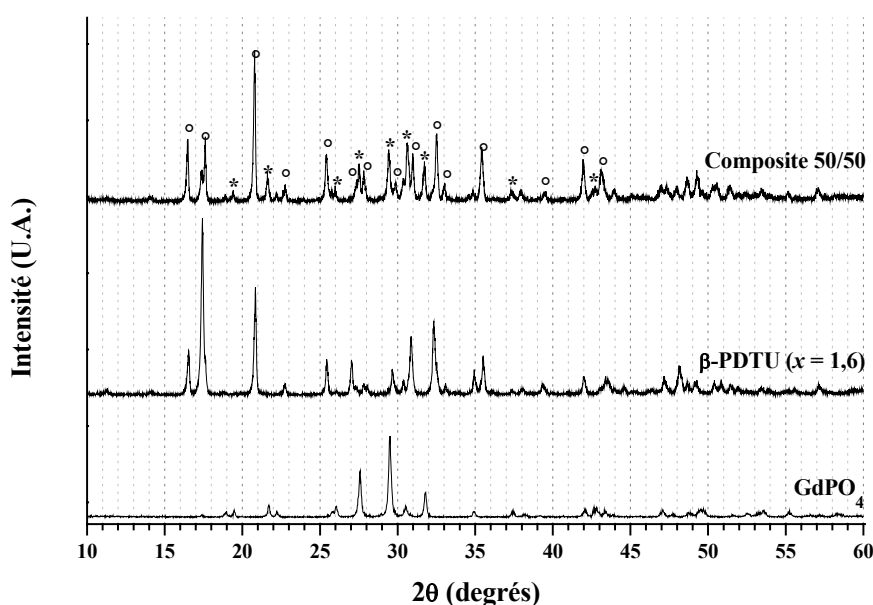


Figure 52. Diagrammes de diffraction des rayons X d'un matériau composite 50/50 à base de monazite GdPO_4 et de β -PDTU ($x = 1,6$) : raies de diffraction de GdPO_4 (*) et de β -PDTU (°).

V.2.3.2. Résultats de microanalyses par sonde électronique

Des résultats de microanalyses par sonde électronique de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite GdPO_4 , préparés initialement par l'une ou l'autre des voies de synthèse retenues puis traités à 1250°C durant 10 heures sont reportés dans le Tableau 37.

Pour les deux voies de synthèse étudiées, les pourcentages élémentaires massiques ainsi que les rapports molaires apparaissent pour chaque phase en bon accord avec les valeurs escomptées. La méthode de préparation dite par "voie sèche" permet d'obtenir une ségrégation totale des cations trivalents et tétravalents. En effet, le gadolinium n'est pas

présent de manière significative dans le β -PDTU tandis que la monazite ne contient pas (ou très peu) d'actinides tétravalents. En revanche, dans le cas d'un solide préparé par "voie humide", la présence d'une faible quantité de thorium et/ou d'uranium dans la monazite (environ 5 % en masse) et inversement, de gadolinium dans le β -PDTU (environ 2 % en masse) modifie légèrement les rapports molaires déterminés. Toutefois, aucune phase supplémentaire n'est détectée : l'introduction à hauteur de moins d'un pourcent d'un cation étranger à la phase considérée ne paraît pas être en mesure de perturber la compatibilité des deux phases. De plus, une modification similaire des valeurs mesurées par rapport à celles escomptées a été constatée lors d'analyses complémentaires menées préalablement au traitement thermique sur des échantillons préparés par "voie humide". L'incorporation de gadolinium dans le β -PDTU d'une part, et de thorium ou d'uranium dans la monazite d'autre part, semble alors intervenir au cours de la précipitation initiale des deux phases plutôt qu'à travers des phénomènes de diffusion lors du traitement thermique à haute température.

Tableau 37. Résultats de MicroAnalyses par Sonde Electronique de matériaux composites 50/50 à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $GdPO_4$ ($\theta = 1250^\circ C$, $t = 10$ heures).

Valeurs calculées			Valeurs expérimentales			
			Voie sèche		Voie humide	
U (% mas.)	25,5	---	$23,7 \pm 1,0$	N.S.	$23,2 \pm 0,5$	$3,4 \pm 1,7$
Th (% mas.)	37,3	---	$39,0 \pm 0,5$	N.S.	$36,4 \pm 1,5$	$3,3 \pm 1,6$
Gd (% mas.)	---	62,4	N.S.	$60,2 \pm 1,5$	$1,7 \pm 0,7$	$58,3 \pm 1,1$
P (% mas.)	12,5	12,3	$12,4 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$
M/ PO_4	0,67	1,00	$0,67 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,02$
Identification	β - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$	$GdPO_4$	β - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$	$GdPO_4$	β - $Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}$	$GdPO_4$

N.S. : valeur non significative

V.3. Elaboration d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU et de Monazite

V.3.1. Etude dilatométrique

Une étude dilatométrique similaire à celle effectuée sur les échantillons frittés de β -PDTU a été entreprise pour déterminer les conditions optimales de frittage des matériaux composites préparés par l'une ou l'autre des deux voies de synthèse considérées, d'une part, et, d'autre part, pour choisir la méthode de préparation (par "voie humide" ou par "voie sèche") la plus adaptée à la préparation d'échantillons denses. Toutes les poudres étudiées (de composition 80/20) ont été mises en forme par pastillage uniaxial à température ambiante (100-500 MPa) puis calcinées à haute température. Dans le cas du composé préparé par "voie humide", un traitement thermique préliminaire a été effectué à 400°C de manière à éliminer les matières volatiles résiduelles. La variation du retrait linéaire relatif des compacts pulvérulents a été suivie en fonction de la température de traitement thermique (Figures 53a et 53c) puis en fonction de la durée de calcination à haute température (Figures 53b et 53d).

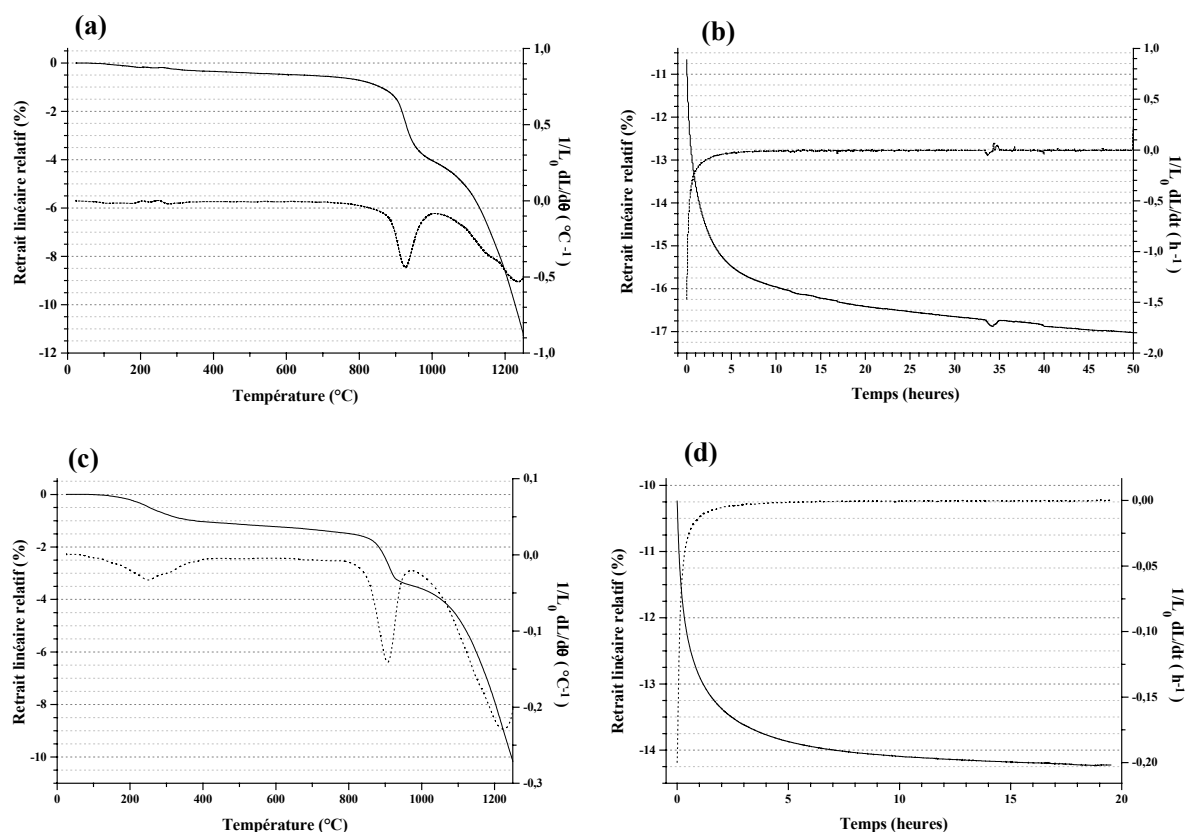


Figure 53. Variations de l'épaisseur d'échantillons frittés de matériaux composite 80/20 à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $GdPO_4$ préparés par "voie humide" (a,b) et par "voie sèche" (c,d) : retrait linéaire relatif (trait plein) et dérivée $1/L_0 \times dL/d\theta$ ou $1/L_0 \times dL/dt$ (pointillés).

La variation du retrait linéaire des échantillons de matériaux composites apparaît cohérente avec celle observée pour les solutions solides de β -PDTU (paragraphe IV.3.). Plusieurs étapes sont mises en évidence lors de la contraction de la pastille. La première (environ 1 % de retrait relatif) intervient entre 150 et 350°C pour l'échantillon préparé par "voie sèche" et a été attribuée à la déshydratation du PHPTUH et de la rhabdophane ainsi qu'à la transformation du PHPTU en α -PDTU. Cette contraction n'a pas été observée pour l'échantillon préparé par coprécipitation du fait du traitement thermique préliminaire entrepris à 400°C.

La deuxième étape (retrait de 3 à 4 %), correspondant aux transformations du α -PDTU en β -PDTU et de la rhabdophane anhydre monazite, est observée dans les deux cas entre 900 et 930°C ce qui apparaît cohérent avec les valeurs reportées précédemment pour les deux phases pures. Enfin, le frittage naturel des matériaux composites intervient vers 1250°C et correspond à des valeurs de retrait comprises entre 10 et 12 %. Le comportement de l'échantillon lors de la montée en température semble donc indépendant de la méthode de synthèse choisie.

A contrario, des différences sont observées lors de l'étude de la variation du retrait en fonction de la durée de recuit à 1250°C. Aucune stabilisation du retrait n'est observée pour le composé préparé par "voie humide", y compris en prolongeant le traitement thermique jusqu'à 50 heures. Le retrait atteint alors environ 17 % et augmente de manière continue. En revanche, un plateau (retrait d'environ 14 %) est atteint au bout de 20 heures de traitement thermique dans le cas d'une synthèse par "voie sèche", indiquant un frittage complet de la pastille. La présence de monazite au sein de la phase β -PDTU entraîne donc une augmentation significative (d'un facteur 4) de la durée de recuit nécessaire à l'obtention d'échantillons denses.

Sur la base de ces résultats, la voie de synthèse reposant sur le broyage mécanique initial des précurseurs précipités séparément à basse température apparaît comme la seule menant à une densification totale des compacts. L'ensemble des expériences de caractérisation présentées par la suite a donc été entrepris sur des échantillons préparés selon ce procédé.

V.3.2. Caractérisation des échantillons frittés de matériaux composites par MASE

Les résultats de microanalyses par sonde électronique d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite ($\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$), préparés par "voie sèche" puis traitement thermique à 1250°C, sont reportés dans le Tableau 38 pour plusieurs compositions.

Tableau 38. Résultats de MicroAnalyses par Sonde Electronique d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -Th_{2,4}U_{1,6}P₆O₂₃ et de La_{0,4}Ce_{0,4}Gd_{0,2}PO₄ ($\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 20$ heures).

Valeurs calculées								
	U (%mas.)	Th (%mas.)	La (%mas.)	Ce (%mas.)	Gd (%mas.)	P (%mas.)	M/PO ₄	
β -PDTU	25,5	37,3	---	---	---	12,5	0,67	I
Monazite	---	---	23,4	23,5	13,2	13,0	1,00	II
Valeurs expérimentales								
	U (%mas.)	Th (%mas.)	La (%mas.)	Ce (%mas.)	Gd (%mas.)	P (%mas.)	M/PO ₄	
80/20	24,1 ± 0,9	37,2 ± 0,8	N.S.	N.S.	N.S.	12,8 ± 0,2	0,64 ± 0,02	I
	1,3 ± 0,5	N.S.	21,5 ± 0,9	22,4 ± 0,7	14,0 ± 0,4	12,9 ± 0,1	1,01 ± 0,01	II
50/50	23,4 ± 0,5	38,6 ± 0,4	N.S.	N.S.	N.S.	12,7 ± 0,1	0,65 ± 0,01	I
	1,3 ± 0,6	N.S.	21,4 ± 0,6	22,2 ± 0,8	14,4 ± 0,6	12,8 ± 0,2	1,01 ± 0,02	II
20/80	23,1 ± 0,9	38,9 ± 0,9	N.S.	N.S.	N.S.	13,0 ± 0,3	0,64 ± 0,02	I
	0,9 ± 0,4	N.S.	21,9 ± 0,9	22,5 ± 0,7	14,7 ± 0,7	12,8 ± 0,1	1,02 ± 0,01	II

N.S. : valeur non significative

Quelle que soit la composition considérée, les pourcentages massiques élémentaires ainsi que les rapports molaires M/PO₄ sont en accord avec les valeurs escomptées pour chacune des deux phases. Toutefois, une phase de décomposition largement minoritaire, probablement U_{2-x}Th_xO(PO₄)₂ ou U(UO₂)(PO₄)₂, a été détectée à la surface de certains échantillons : comme cela sera confirmé par la suite, celle-ci n'influence pas le comportement des solides lors de l'étape de frittage. Par ailleurs, une faible quantité d'uranium (environ 1 % en masse) a été détectée au sein de la phase monazite malgré l'utilisation d'un procédé de synthèse par "voie sèche". Ceci s'explique par la forte réactivité (forte surface spécifique) de la monazite initialement précipitée en milieu basique et par l'existence probable de phénomènes de diffusion entre les deux phases lors du traitement thermique à haute température. L'uranium peut alors être incorporé au sein de la structure de la monazite par le biais de mécanismes lacunaires comme cela est reporté dans la littérature [3]. Il est néanmoins surprenant que seul l'uranium tétravalent soit incorporé dans la monazite, les quantités de thorium mesurées dans cette phase n'étant pas significatives.

Les résultats des microanalyses par sonde électronique ont été confirmés par cartographie X-EDS (X-ray Energy Dispersive Spectrometry, Figure 54). Pour chacune des trois compositions considérées, deux phases sont observées sur la micrographie en mode BSE (Back-Scattering Electron) : la monazite, contenant des éléments de numéro atomique plus petit, apparaît en gris foncé tandis que les zones les plus claires sont associées à la solution solide de β -PDTU. D'après les micrographies présentées, la ségrégation des cations trivalents

et tétravalents est évidente puisque l'on note l'absence de lanthane dans la phase β -PDTU et, inversement, de thorium dans la phase monazite, dans les limites de détection de ces éléments par cette méthode. Par ailleurs, les échantillons préparés apparaissent globalement peu homogènes en terme de répartition des deux phases. La monazite se présente principalement sous forme d'agrégats de grande taille (de 20 à 50 μm) enrobés par du β -PDTU, y compris pour les échantillons les plus riches en phosphate de lanthanides. Une amélioration de l'homogénéité des solides peut être obtenue en recourant au procédé de synthèse par "voie humide". Toutefois, les pastilles obtenues après traitement thermique à haute température présentent dans ce cas une porosité globale élevée (supérieure à 10 %).

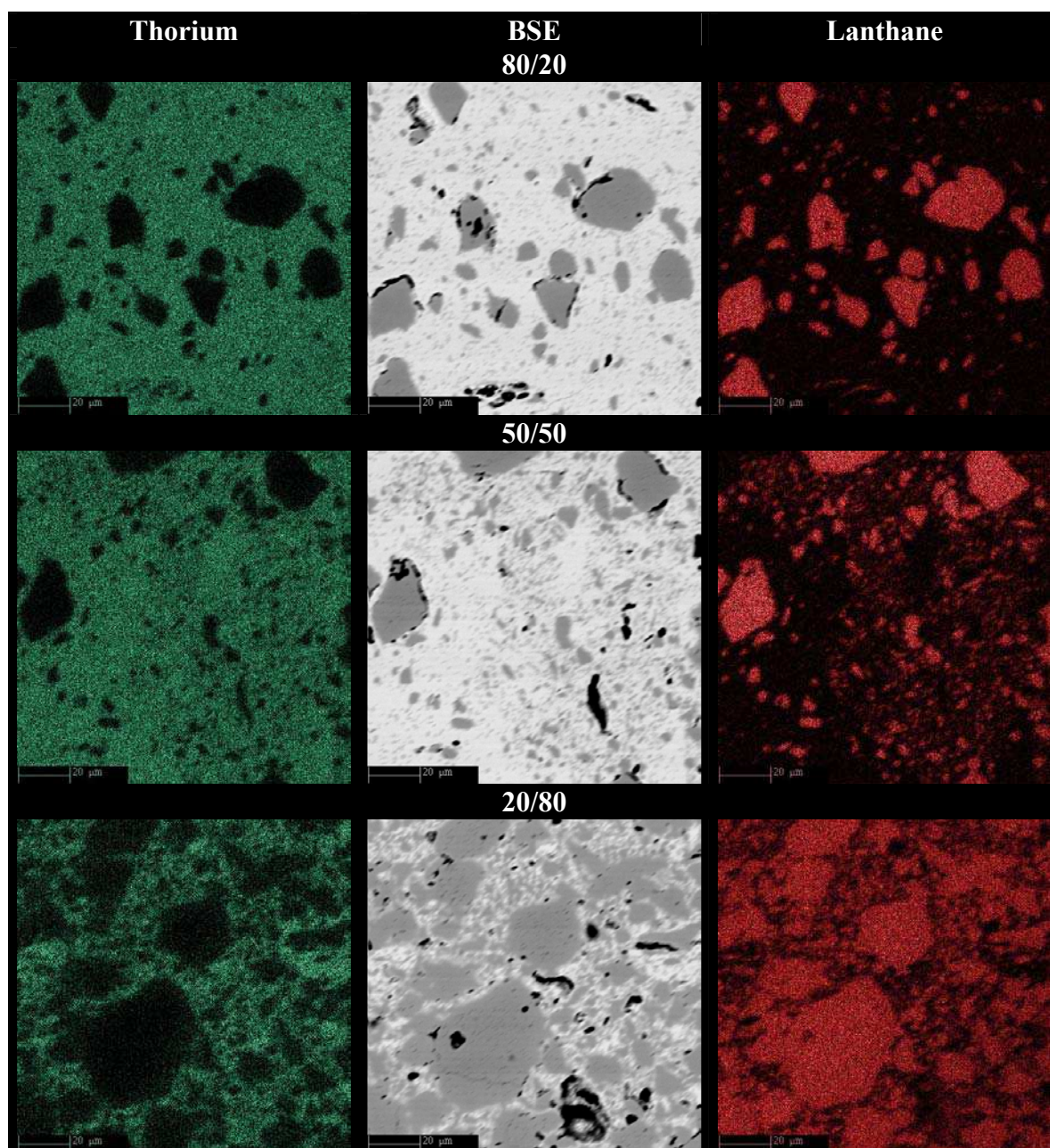


Figure 54. Cartographies en mode X-EDS d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ ("voie sèche", $\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 20$ heures).

V.3.3. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ ($\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 2$ heures) sont reportés sur la Figure 55 pour plusieurs compositions initiales.

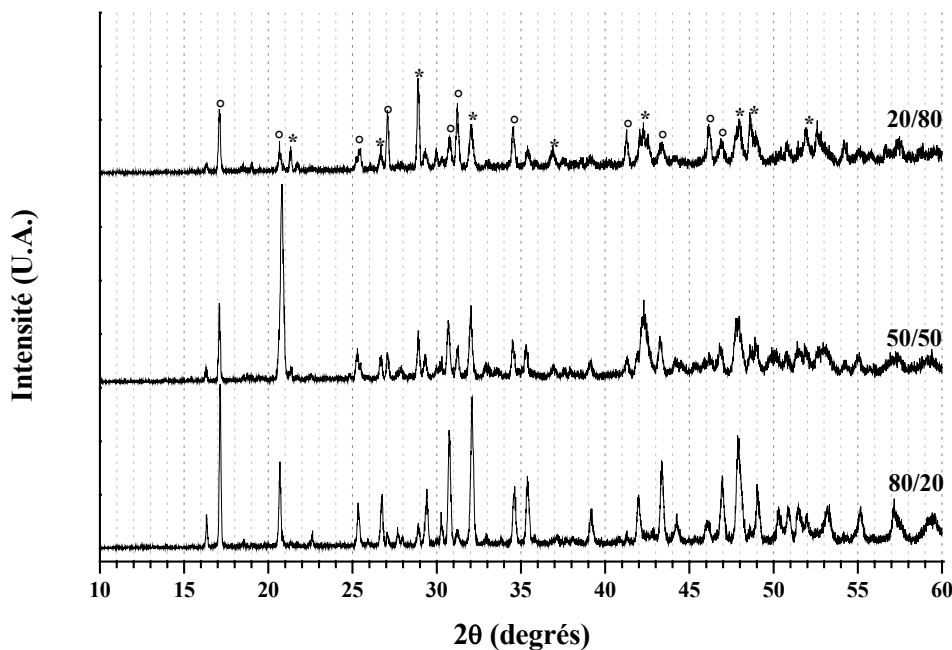


Figure 55. Diagrammes de diffraction d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ ("voie sèche", $\theta = 1250^\circ\text{C}$, $t = 2$ heures) : raies de diffraction de la monazite (*) et du β -PDTU (°).

Quel que soit le rapport initial entre les deux phases, le diagramme enregistré après mise en forme puis traitement thermique à haute température correspond à un mélange de β -PDTU et de monazite. Aucune raie de diffraction supplémentaire caractéristique de phases secondaires de décomposition telles que $\text{U}_{2-x}\text{Th}_x\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ n'a été détectée, attestant de la compatibilité chimique de ces deux phases à haute température. Ce point apparaît cohérent avec les résultats des analyses par sonde électronique et confirme le caractère minoritaire de la phase de décomposition en surface. La phase de décomposition minoritaire mise en évidence lors de ces expériences n'est formée que pour des durées de recuit du compact pulvérulent très longues (supérieures à 20 heures).

V.3.4. Détermination de la densité des échantillons frittés

De manière à confirmer les résultats obtenus d'après l'étude dilatométrique, la densité des échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ a été suivie en fonction de la durée de traitement thermique à 1250°C . Dans un premier temps, la densité géométrique des échantillons a été évaluée au moyen de mesures statistiques, puis les densités apparente et effective, rendant compte respectivement de la porosité globale et de la seule porosité fermée, ont été déterminées par pycnométrie à eau ou à hélium. Toutes ces valeurs sont reportées dans le Tableau 39 tandis que l'évolution de la densité apparente des pastilles en fonction de la durée de traitement thermique est représentée sur la Figure 56.

Tableau 39. Densités des échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ ($\theta = 1250^\circ\text{C}$).

		Durée de traitement thermique à 1250°C (heures)					
		2	4	6	8	10	20
80/20	$d_{\text{geom.}}$	4,84 (91 %)	4,84 (91 %)	4,90 (92 %)	4,93 (93 %)	4,91 (93 %)	4,96 (94 %)
	$d_{\text{app.}}$	4,89 (92 %)	4,92 (93 %)	4,93 (93 %)	4,95 (93 %)	4,97 (94 %)	4,99 (95 %)
	$d_{\text{eff.}}$	N.S.	4,95 (93 %)	4,94 (93 %)	4,98 (94 %)	4,99 (94 %)	5,10 (96 %)
50/50	$d_{\text{geom.}}$	4,74 (90 %)	4,80 (91 %)	4,86 (92 %)	4,84 (91 %)	4,85 (91 %)	4,93 (93 %)
	$d_{\text{app.}}$	4,84 (91 %)	4,87 (92 %)	4,89 (93 %)	4,89 (93 %)	4,91 (93 %)	4,97 (94 %)
	$d_{\text{eff.}}$	N.S.	4,93 (93 %)	4,95 (93 %)	4,90 (92 %)	4,96 (93 %)	5,05 (95 %)
20/80	$d_{\text{geom.}}$	4,68 (88 %)	4,70 (89 %)	4,80 (90 %)	4,78 (90 %)	4,79 (91 %)	4,88 (92 %)
	$d_{\text{app.}}$	4,81 (90 %)	4,82 (91 %)	4,82 (91 %)	4,83 (91 %)	4,85 (91 %)	4,91 (93 %)
	$d_{\text{eff.}}$	N.S.	4,84 (91 %)	4,82 (91 %)	4,90 (92 %)	4,89 (92 %)	4,97 (93 %)

Incertitude liée à la mesure : 2 %

Densité calculée des matériaux composites : 5,31

N.S. : valeur non significative

Quelle que soit la composition considérée, des échantillons denses sont préparés après 20 heures de traitement thermique à partir de pièces en cru présentant initialement des taux de compaction voisins de 64 %. Les densités apparente et effective sont respectivement comprises entre 93 % et 95 % et entre 93 % et 96 % de la valeur calculée. La porosité est équirépartie entre porosités fermée (4 à 7 %) et ouverte (5 à 7 %) tandis que la surface spécifique associée est très faible (entre 100 et $500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$). Les matériaux composites présentent donc, d'une manière générale, des densités relatives sensiblement plus faibles que les solutions solides de β -PDTU. Cette diminution peut provenir de la présence de monazite au sein du solide pour laquelle la température optimale de frittage est plus élevée que celle

appliquée lors de ce travail. A ce titre, les valeurs obtenues montrent que les densités relatives mesurées augmentent lorsque la quantité de monazite incorporée dans le mélange diminue.

L'évolution de la densité apparente des échantillons au cours du recuit à 1250°C confirme que la durée de traitement thermique nécessaire à une densification optimale est plus importante que pour les solutions solides de β -PDTU. En effet, la densité apparente continue d'augmenter de manière significative lorsque le traitement thermique est prolongé de 5 à 20 heures de calcination. La variation observée entre 10 et 20 heures apparaît néanmoins limitée par rapport à celle observée durant les 10 premières heures de traitement thermique. En conséquence, les conditions optimales de frittage des matériaux composites apparaissent proches de celles déterminées pour le β -PDTU : elles correspondent à un traitement thermique de 10 à 20 heures à 1250°C.

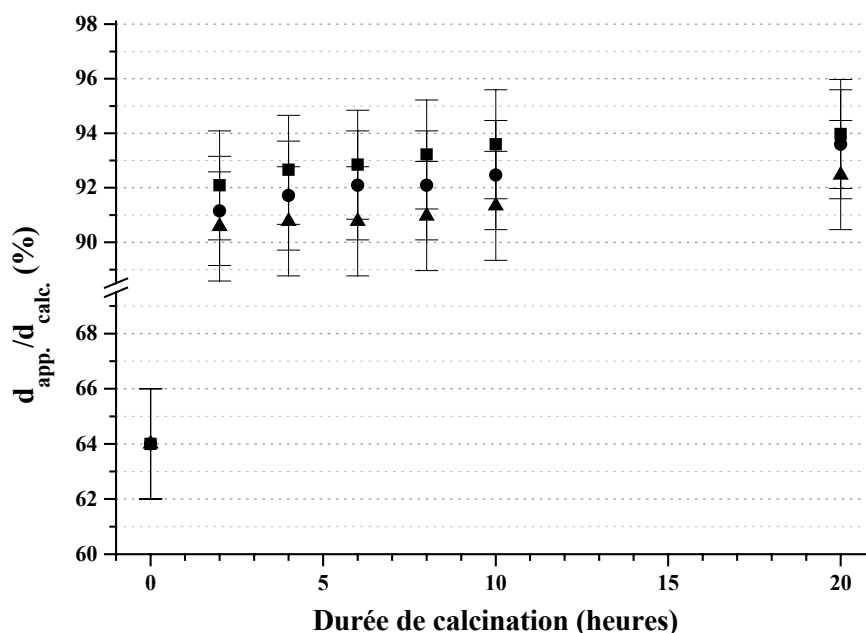


Figure 56. Evolution de la densité apparente d'échantillons frittés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{PO}_4$ au cours du traitement thermique à 1250°C : 80/20 (■), 50/50 (●) et 20/80 (▲).

Des expériences complémentaires de frittage sous charge ont été entreprises selon le protocole déjà détaillé pour le β -PDT et les solutions solides de β -PDTU (paragraphe IV.7.1.). Dans de telles conditions, la densité géométrique atteint 96 % de la valeur calculée tandis que la densité apparente relative s'établit à 99 %. La porosité globale apparaît donc très faible et se répartit entre porosité ouverte (3 %) et porosité fermée (1 %). Contrairement à ce qui était observé lors des expériences de frittage sans charge, l'incorporation de monazite dans le

β -PDTU a peu d'influence sur l'état de densification final du matériau pour les échantillons préparés par frittage sous charge.

V.3.5. Observations par Microscopie Electronique à Balayage

Les observations par MEB de matériaux composites (80/20 et 50/50) à base de β -PDTU et de monazite (GdPO_4), préparés initialement par "voie sèche" puis calcinés à 1250°C durant 10 heures sont présentées sur la Figure 57. Pour les deux échantillons, les micrographies confirment que le frittage a bien eu lieu, de nombreux joints de grains étant observés à la surface. L'échantillon de composition 80/20 (Figures 57a à 57d) présente une très faible porosité, tant à la surface qu'à l'intérieur du matériau. Les pores sont majoritairement de taille submicrométrique. La porosité intra-granulaire demeure majoritaire au sein du matériau et a été attribuée à la phase de structure monazite. La porosité inter-granulaire, principalement observée à la surface des solides sur ces micrographies, peut être associée à l'interface entre les deux phases constitutives du matériau composite. Cette porosité résiduelle a aussi été observée sur les micrographies en mode BSE présentées sur la Figure 54. La répartition de la taille moyenne des grains apparaît hétérogène, probablement en raison du broyage mécanique : deux populations de grains présentant respectivement des dimensions de 2 à 5 μm et d'environ 500 nm sont observées. Enfin, l'aspect de la face de rupture observée sur les Figures 57c et 57d révèle un comportement identique à celui du β -PDTU : la fracture transgranulaire atteste de la fragilité du matériau [27].

Conformément aux conclusions formulées lors de l'étude des densités, l'échantillon de composition 50/50 apparaît nettement moins dense. Les pores visibles à la surface et à l'intérieur du matériau présentent une taille comprise entre 3 et 6 μm . Contrairement à l'échantillon 80/20, une seule population de grains de dimension submicrométrique est observée au sein du matériau. La présence d'une quantité importante de monazite au sein du matériau composite doit limiter, d'une part, la densification globale de l'échantillon et, d'autre part, le phénomène de coalescence conduisant à l'augmentation de la taille moyenne des grains.

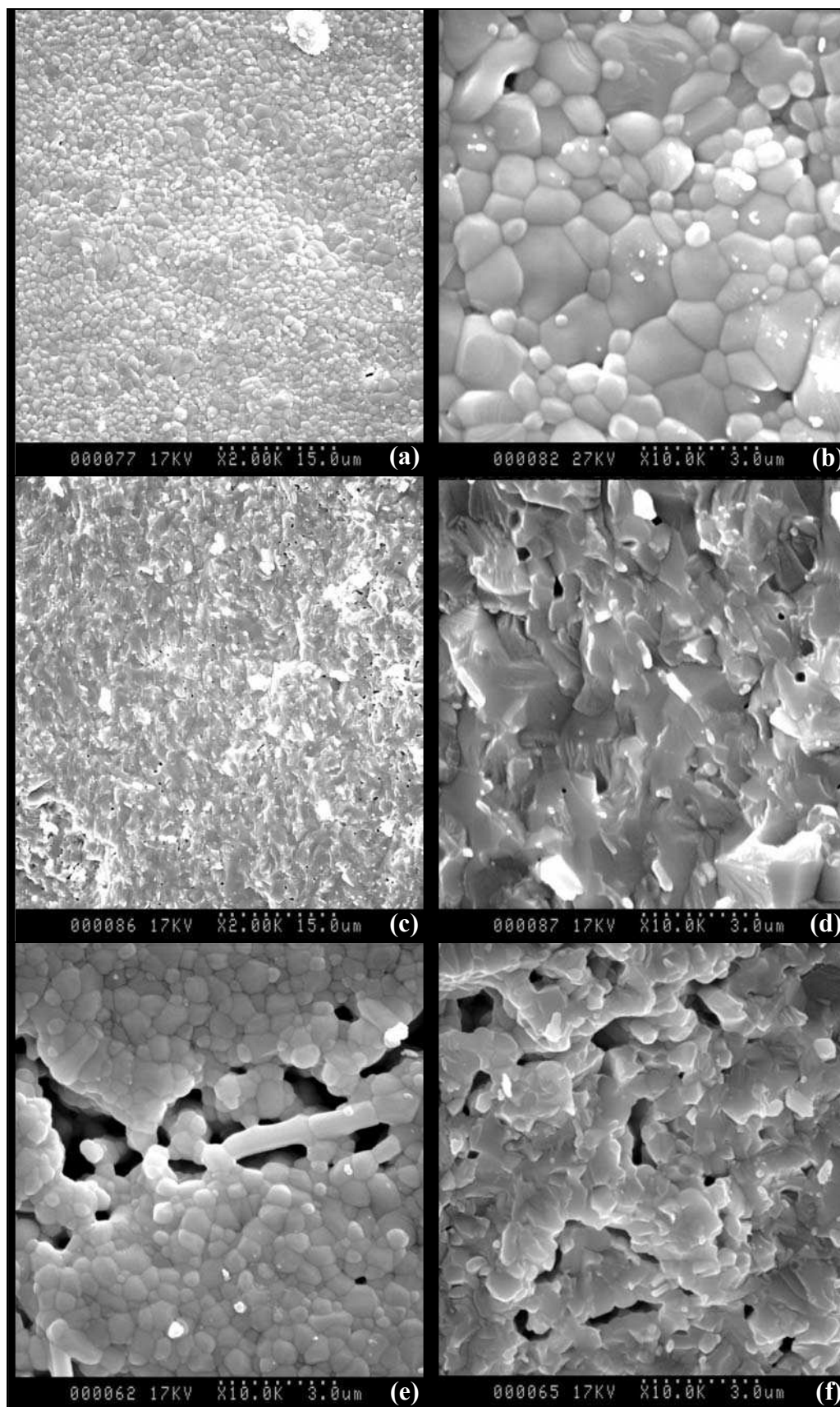


Figure 57. Observations par MEB d'échantillons frittés de matériaux composites 80/20 (a-d) et 50/50 (e,f) à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de $GdPO_4$ ("voie sèche", $\theta = 1250^\circ C$, $t = 10$ heures).

L'élaboration de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite, ayant pour objectif l'incorporation simultanée de cations tétravalents et trivalents (actinides et lanthanides), a été réalisée avec succès par plusieurs voies de synthèse. La méthode dite par "voie humide" est basée sur la complexation d'un mélange de solutions contenant les cations en milieu acide par ajout d'acide phosphorique tandis que la "voie sèche" repose sur un broyage mécanique des précurseurs des deux phases considérées, précipités séparément à basse température (150°C). Pour tous les échantillons préparés, les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre confirment la présence simultanée de deux phases : le PHPTUH et, selon les ions lanthanides présents dans le mélange, la rhabdophane ou la monazite. Après traitement thermique à haute température, un système biphasé composé de β -PDTU et de monazite est systématiquement obtenu : l'absence de phase supplémentaire mise en évidence par MASE montre que les deux phases étudiées sont thermodynamiquement compatibles jusqu'à 1250°C. Par ailleurs, seule une méthode de synthèse par "voie sèche" conduit à une ségrégation totale des cations tétravalents et trivalents. Dans le cas du solide préparé initialement par "voie humide", une faible quantité d'uranium et de thorium est incorporée dans la monazite tandis que le β -PDTU contient une fraction mineure d'ions terres rares (environ 1 à 3 % en masse).

Les conditions de frittage des matériaux composites ont été fixées lors d'une étude dilatométrique : la densification apparaît optimale pour des échantillons initialement synthétisés par "voie sèche" puis calcinés à 1250°C durant 10 à 15 heures. Dans ces conditions, l'absence de phase secondaire ainsi que la ségrégation des cations trivalents et tétravalents ont été démontrées, à la fois par MASE et par analyse X-EDS. Les échantillons présentent le plus souvent une densité relative comprise entre 93 et 96 %, valeurs sensiblement inférieures à celles déterminées pour les échantillons frittés de β -PDTU. La quantité de monazite incorporée dans le solide dégrade légèrement l'état de densification final puisqu'elle est majoritairement responsable de la porosité observée au sein du matériau. Néanmoins, dans tous les cas, la densité obtenue paraît suffisante pour assurer une diminution importante de la vitesse de dissolution du solide tout en permettant l'élimination de l'hélium produit par désintégration des isotopes émetteurs α .

Références bibliographiques

- [1] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*", Eds. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, **1997**.
- [2] J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, L. Boyer, B. Donazzon, J.L. Lacout, N. Senamaud, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*", Eds. I.G. McKinley & C. McCombie, 506, 543, **1998**.
- [3] R. Podor, dans : "*Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères*", Thèse de l'Université de Nancy I, n°450, **1994**.
- [4] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, dans : "*Actinides-Basic Science, Applications and Technology*", Eds. L. Soderholm, J.J. Joyce, M.F. Nicol, D.K. Shuh, J.G. Tobin, 119, **2004**.
- [5] L.A. Boatner, *Review in mineralogy and chemistry*, 48, 87, **2002**.
- [6] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : "*Radioactive waste forms for the future*", pp 495-564, Eds. W. Lutze & R.C. Ewing, Amsterdam, 1998.
- [7] O. Terra, dans : "*Synthèse, caractérisation, frittage et étude de la dissolution de matrices phosphatées à base de lanthane, de gadolinium et/ou thorium*", Microthèse, E.N.S.C.P., **2001**.
- [8] S. Lucas, dans : "*Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques*", Thèse de l'Université de Limoges, n°12, **2003**.
- [9] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, *J. Solid St. Chem.*, 177, 1302, **2004**.
- [10] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, 5, 186, **1975**.
- [11] R.C.L. Mooney, *J. Chem. Phys.*, 16, 1003, **1948**.
- [12] R.C.L. Mooney, *Acta Cryst.*, 3, 337, **1950**.
- [13] W.O. Milligan, D.F. Mullica, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta*, 70, 133, **1983**.
- [14] Y.X. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineral.*, 80, 21, **1995**.
- [15] T. Uedo, *J. Jap. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 58, 170, **1967**.
- [16] F. Weigel, V. Scherer, H. Henschel, *Radiochim. Acta*, 4, 18, **1965**.
- [17] S. Kirik, L. Solovyov, A. Blokhin, R. Mulagaleev, dans : "*International Centre for Diffraction Data*", PDF database, Newton Square, PA, Fiche JCPDS n°**50-0620**.
- [18] A. Hezel, S.D. Ross, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2085, **1967**.
- [19] B. Scheetz, F. Zellmer, A. Pfoertsch, J. Smith, dans : "*International Centre for Diffraction Data*", PDF database, Newton Square, PA, Fiche JCPDS n°**39-0232**.
- [20] W.O. Milligan, D.F. Mullica, *Acta. Cryst. Sec. C*, 39, 23, **1983**.
- [21] H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 323, 44, **1963**.
- [22] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [23] R.G. Jonasson, E.R. Vance, *Thermochim. Acta*, 108, 65, **1986**.
- [24] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-XI, IPNO T-00.09, **2000**.
- [25] M. Evain, "*U-Fit Program*", Institut des Matériaux de Nantes, France, **1992**.

- [26] N. Dacheux, dans : *"International Centre for Diffraction Data"*, PDF database, Newton Square, PA, Fiche JCPDS n°**50-1864**.
- [27] S.W. Freiman, *Ceram. Bull.*, 67-2, 392, **1988**.

CHAPITRE VI :

*Etudes concernant la durabilité
chimique des matériaux céramiques*

VI. Etudes concernant la durabilité chimique des matériaux céramiques

VI.1. Introduction

Les études visant au stockage de colis de déchets radioactifs en formation géologique profonde reposent sur le concept multi-barrières. Le colis de déchets, la barrière ouvragée et le milieu géologique constituent les différentes barrières destinées à limiter la migration des radionucléides vers la biosphère. Dans un scénario accidentel, des eaux souterraines pourraient venir au contact du colis de déchets par infiltration. Celui-ci doit donc impérativement posséder de bonnes propriétés de résistance à l'altération par des solutions aqueuses.

L'étude de la dissolution d'échantillons de solutions solides de β -PDTU et de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite a tout d'abord été entreprise d'un point de vue cinétique. Pour cela, des tests de lixiviation, en modes statique et dynamique, ont été entrepris en étudiant la variation de plusieurs paramètres. Le β -PDT étant un matériau très peu soluble, la plupart des expériences ont été menées en milieu acide de manière à obtenir une altération rapide et "observable" du solide. L'influence de divers ions lors du processus de dissolution a été étudiée en considérant des systèmes simples. Néanmoins, des tests dans des eaux minérales proches de celles rencontrées en milieu naturel ont aussi été réalisés. De manière à appréhender les conséquences d'une élévation de la température au sein d'un colis de déchets (celle-ci pouvant atteindre 120°C selon certaines estimations), des expériences complémentaires ont été menées en fonction de la température.

La précipitation de phases néoformées, à la surface de l'échantillon altéré ou dans le lixiviat, correspond au phénomène assurant, à long terme, le contrôle thermodynamique des concentrations des éléments en solution. Les phases mises en évidence lors de la dissolution des échantillons ont été caractérisées au cours de ce travail.

VI.1.1. Etude bibliographique

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la dissolution de minéraux, notamment par des approches géochimiques destinées à étudier et comprendre l'érosion des roches. Dans la plupart des cas, le système chimique considéré se rapporte à l'interface entre le solide et la solution, c'est à dire la surface du matériau. La majorité des théories développées dans le cadre de la dissolution des minéraux est ainsi basée sur la théorie du complexe activé [1]. Celle-ci décrit un processus en trois étapes :

- adsorption des espèces en solution sur des sites de surface ;
- réactions entre les espèces adsorbées et les atomes constitutifs du matériau ;
- désorption des espèces produites.

Selon les auteurs, cette théorie a été appliquée aux réactions de surface [2,3] ou à la chimie de coordination [4,5] pour expliquer les phénomènes de dissolution. Des combinaisons de ces deux approches sont aussi parfois reportées [6,7]. Enfin, d'autres auteurs ont privilégié l'établissement de lois plus générales, considérant ainsi tous les paramètres influençant la dissolution comme macroscopiques [8-11]. Un résumé de ces approches est présenté dans les paragraphes suivants.

VI.1.1.1. Application de la théorie de l'état de transition aux réactions de surface

Cette approche, développée par Aagard *et al.* lors de l'étude de matériaux silicatés [2,3], permet d'obtenir une loi générale décrivant la cinétique de dissolution. Le processus de dissolution est alors rapporté à un ensemble de réactions élémentaires. Pour chacune de ces réactions, on considère la formation d'un complexe activé sur des sites actifs de la surface. Ces complexes correspondent à une "configuration" intermédiaire entre les espèces constitutives du solide et celles présentes en solution. Cette transition correspond alors au franchissement d'une barrière de potentiel. Dans l'état de complexe activé, les espèces sont au sommet de cette barrière énergétique. A partir de l'expression de la vitesse de chaque réaction élémentaire, et en notant k l'étape limitante, les auteurs aboutissent à une vitesse de dissolution donnée par la relation suivante :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) (1 - \exp(-A/\sigma RT)) \quad (35.)$$

où ξ correspond à l'avancement de la réaction globale ;
 k , à la constante de la réaction globale ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ;
 S , à la surface du solide en contact avec la solution (m^2) ;
 a_i , à l'activité de l'élément i ;
 $\nu_{i,k}$, au coefficient stœchiométrique de l'élément i dans la réaction k ;
 A , à l'affinité chimique de la réaction ;
 σ , au coefficient stœchiométrique moyen de la réaction globale.

Il convient de préciser que pour les réactions élémentaires se déroulant successivement, l'étape la plus lente déterminera la vitesse de la réaction globale. Inversement, dans le cas de réactions élémentaires simultanées, l'étape la plus rapide correspondra à l'étape déterminante de la réaction globale [10].

A partir de l'équation (35.), les auteurs ont distingué deux cas extrêmes, selon que la réaction a lieu loin ou proche de l'équilibre. Près de l'équilibre, soit pour une faible affinité chimique, la vitesse de dissolution est donnée par :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) (-A/\sigma RT) \quad (36.)$$

Pour une situation "loin de l'équilibre", la relation (35.) devient :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) \quad (37.)$$

Cette théorie s'applique donc parfaitement aux réactions élémentaires. Néanmoins, le passage de la réaction élémentaire à la réaction globale peut s'avérer délicat pour de nombreux systèmes.

VI.1.1.2. Application de la théorie de l'état de transition à la chimie de coordination

Cette théorie a été développée par Stumm *et al.* [4,5] pour étudier l'influence de la coordination de surface sur la dissolution de phases minérales telles que Al_2O_3 ou BeO . En effet, la propension d'un solide à se dissoudre dépend pour l'essentiel des espèces présentes à sa surface. La réaction de dissolution est considérée comme une interaction entre ces espèces de surface et les ligands présents en solution conduisant à la fragilisation des liaisons au sein du solide. La vitesse de dissolution, V_d , est alors proportionnelle à la concentration des espèces présentes à la surface du solide qui peuvent être considérées comme des précurseurs des complexes activés. Elle peut s'exprimer selon :

$$V_d = k \times C_j \quad (38.)$$

où k est la constante de vitesse ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) ;

C_j , la concentration du précurseur j du complexe activé ($mol.m^{-2}$).

Dans le cas de l'altération d'un matériau dans un milieu acide simple, ce qui sera le cas de notre étude, on peut faire l'approximation d'une dissolution ne faisant intervenir qu'un seul type de réaction entre les espèces de surface et des protons. La vitesse de dissolution est alors donnée par :

$$V_d = k_H \left(C_H^S \right)^\alpha \quad (39.)$$

où k_H est la constante de vitesse en présence de protons ;

α , un nombre entier ;

C_H^S , la concentration de protons en surface.

D'une manière identique, on peut fournir l'expression de la vitesse de dissolution pour des réactions faisant aussi intervenir des ions hydroxyde ou des ligands :

$$V_d = k_H (C_H^S)^\alpha + k_{OH} (C_{OH}^S)^\beta + k_L (C_L^S)^\gamma \quad (40.)$$

Dans de nombreux cas, les coefficients α , β et γ sont donnés par la charge du cation central. Néanmoins, même si ces coefficients peuvent être aisément identifiés, il demeure délicat d'évaluer la concentration des espèces présentes à la surface, particulièrement pour les matériaux présentant une faible surface spécifique.

VI.1.1.3. Combinaison de l'état de transition et de la chimie de coordination

Les deux théories décrites précédemment ont été utilisées dans l'approche développée par Chou *et al.* [6,7]. La réaction de dissolution est ici assimilée à une succession de réactions élémentaires. La réaction entre les espèces de surface, qui forment une solution solide continue avec le solide, et les espèces en solution lors de la formation du complexe activé peut être décrite simplement par l'équilibre suivant :



La constante associée à cet équilibre est alors exprimée par :

$$K = \left(\frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^n \times \frac{a_D^d}{a_B^b} \quad (42.)$$

où a_B et a_D sont les activités des espèces présentes en solution ;
 N_A et N_C , les fractions molaires des espèces de surface ;
 n , l'exposant lié à l'excès d'enthalpie ω résultant du "mélange" des espèces de surface avec le minéral et défini par : $n = 1 - \omega/2RT$.

La vitesse de dissolution, V_d , est par la suite exprimée de manière analogue à celle de la théorie employant la chimie de coordination :

$$V_d = k \times C^* \quad (43.)$$

où k est la constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et C^* représente la concentration du complexe activé à la surface du solide (mol.m^{-2}).

Pour des coefficients stœchiométriques $a = c = 1$, et en supposant une fraction massique N_C très faible devant 1 (avec $N_A + N_C = 1$), la vitesse de dissolution peut être décrite comme suit :

$$V_d = k' \times S \times K^{1/n} \times \frac{a_B^{b/n}}{a_D^{d/n}} \quad (44.)$$

où k' est la constante de vitesse de la réaction et où S représente le nombre de sites actifs par unité de surface.

La principale approximation posée par cette théorie réside dans la solution solide supposée entre le solide et le complexe de surface : l'excès d'enthalpie résultant, exprimé à travers l'exposant n , peut alors être problématique lors de l'interprétation des résultats.

VI.1.1.4. Approche expérimentale

Cette démarche, développée dans les travaux de Lasaga [8-10], correspond à celle qui sera utilisée lors de l'interprétation des expériences de lixiviation. L'auteur propose une forme générale de l'expression de la vitesse de dissolution d'un minéral, V_d , en tenant compte uniquement de paramètres macroscopiques obtenus d'après des résultats expérimentaux :

$$V_d = k_0 \times S \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times a_{H^+}^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod_i a_i^{n_i} \times f(\Delta_f G) \quad (45.)$$

avec : k_0 : constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;

S : surface réelle du solide (m^2) ;

E_A : énergie d'activation apparente de la réaction globale ;

a_i : activité de l'espèce i en solution ;

n_i : ordre partiel de la réaction globale par rapport à l'espèce i ;

$g(I)$: dépendance de la vitesse de dissolution à la force ionique du milieu ;

$f(\Delta_f G)$: dépendance de la vitesse de dissolution avec la valeur de l'enthalpie libre de la réaction de dissolution, c'est à dire avec la déviation par rapport à l'équilibre.

On peut remarquer que cette équation ne fait pas intervenir de concentration de complexe activé ce qui la rend expérimentalement plus accessible.

VI.1.2. Généralités concernant la dissolution de matériaux peu solubles

De manière à permettre la comparaison entre les divers matériaux étudiés présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes, les pertes de masse et les vitesses de dissolution déterminées d'après les concentrations en éléments dans le lixiviat sont

généralement normalisées par rapport à la surface du matériau et à la fraction massique de l'élément considéré dans le matériau. La perte de masse normalisée, $N_L(i)$ (exprimée en g.m^{-2}) rend compte du passage en solution d'un élément i donné [12,13]. Elle est définie par l'équation suivante :

$$N_L(i) = \frac{m_i}{x_i \times S} \quad (46.)$$

où x_i est la fraction massique de l'élément i au sein du solide ;
 S , la surface réelle de l'échantillon (m^2) ;
 m_i , la quantité de i mesurée en solution (g) soit :

$$m_i = C_i \times V \times M_i \quad (47.)$$

où C_i est la concentration de i en solution (mol.L^{-1}), V le volume de solution (L) et M_i la masse atomique de l'élément i considéré (g.mol^{-1}).

La vitesse de dissolution normalisée du matériau, aussi appelée taux de lixiviation normalisé, $R_L(i)$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), correspond alors à la dérivée de la perte de masse normalisée par rapport au temps :

$$R_L(i) = \frac{d N_L(i)}{d t} = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d m_i}{d t} \quad (48.)$$

Le taux de lixiviation d'un élément i est, par conséquent, déterminé en reportant la perte de masse normalisée en fonction du temps. La pente de la droite obtenue correspond alors à la vitesse de dissolution.

Si l'on considère l'ensemble des éléments constitutifs du matériau étudié, la perte de masse totale s'exprime selon :

$$N_L = \frac{m}{S} = \sum_i N_L(i) \times x_i \quad (49.)$$

où m est la masse totale de solide dissous. Il est alors nécessaire de définir certains termes décrivant le comportement du solide lors de la dissolution. Une dissolution sera dite *stœchiométrique* si l'ensemble des éléments i présents dans le matériau sont relâchés à la même vitesse. A l'inverse, si certains éléments quittent le solide plus rapidement (par exemple le fluor dans certaines apatites), la dissolution sera dite *sélective* vis-à-vis de cet élément. De

plus, la dissolution sera qualifiée de *congruente* lorsque le rapport molaire entre les différents éléments constitutifs du matériau est identique en solution et dans le solide initial. En revanche, elle sera appelée *incongruente* si un ou plusieurs éléments i précipitent au sein des phases néoformées en aval de la réaction initiale de dissolution.

D'après les équations énoncées ci-dessus, l'évolution de la perte de masse normalisée doit présenter une partie linéaire dès les premiers jours de lixiviation. Dans la pratique, on observe presque systématiquement une valeur initiale du taux de lixiviation normalisé plus élevée. Ce phénomène est généralement interprété de deux manières selon les conditions expérimentales considérées. En l'absence de phase néoformée, cette augmentation est principalement liée à des problèmes de lavage du solide. La présence de phases minoritaires à la surface de l'échantillon, plus solubles que le matériau étudié, entraîne alors une altération initiale plus rapide. Par ailleurs, si une phase néoformée précipite à proximité de la surface de l'échantillon lorsque la saturation du lixiviat est atteinte, celle-ci peut jouer le rôle de couche protectrice pour le matériau. L'établissement de mécanismes diffusifs peut alors conduire à une diminution du taux de lixiviation normalisé. D'une manière générale, le processus de dissolution peut donc être schématisé comme indiqué sur la Figure 58.

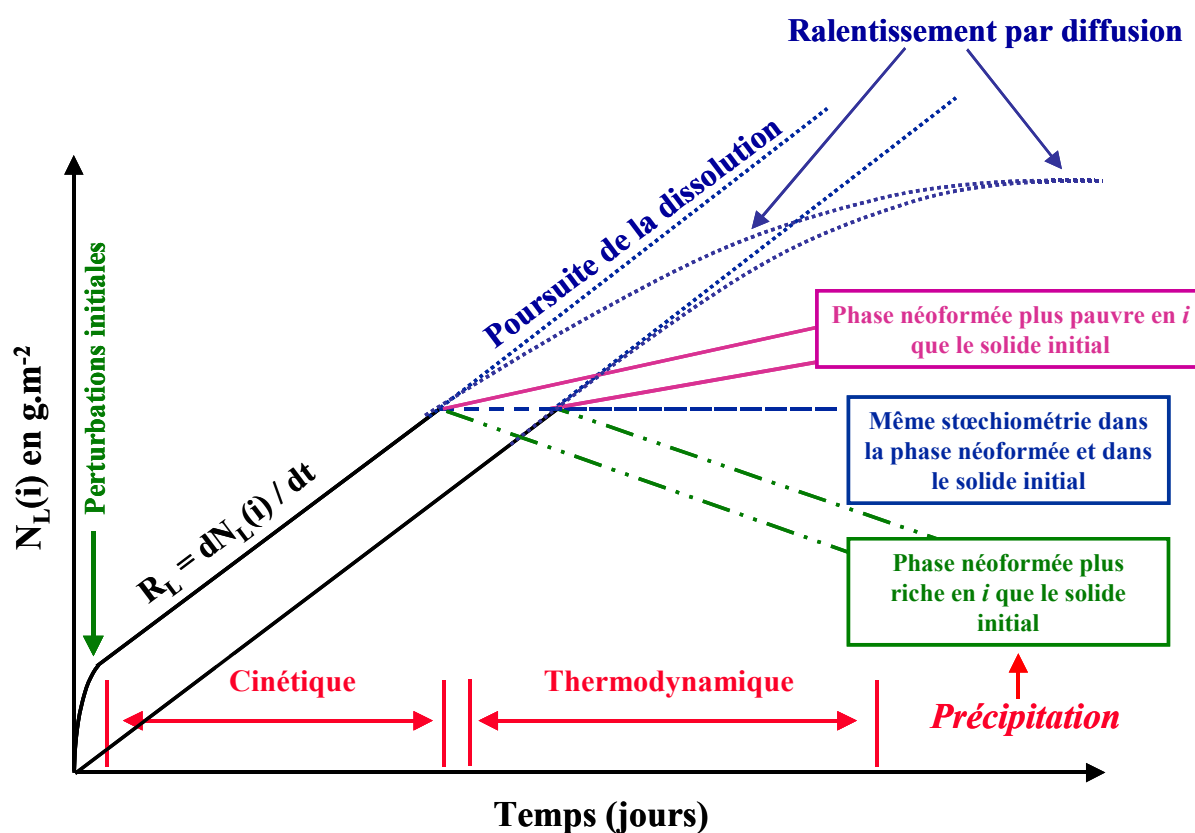


Figure 58. Evolution de la perte de masse normalisée d'un solide peu soluble non lavé et lavé [12].

VI.1.3. Paramètres influençant la dissolution d'un matériau

VI.1.3.1. Influence de la surface de contact entre le solide et la solution

La surface réactive d'un échantillon, c'est à dire sa surface réelle (par opposition à sa surface géométrique), est un paramètre prépondérant pour entreprendre l'étude de la dissolution de solides minéraux. Toutes choses étant égales par ailleurs, la vitesse de dissolution, r , est directement proportionnelle à la surface de l'échantillon selon la relation :

$$r = \frac{d m}{d t} = R_L \times S \quad (50.)$$

En revanche, le taux de lixiviation normalisé R_L est, par définition, indépendant de la surface de l'échantillon.

VI.1.3.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution

Une approche simple et satisfaisante de l'influence de la température sur la dissolution de solides minéraux consiste à considérer des réactions obéissant à la loi d'Arrhénius, à savoir :

$$R_L = k \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (51.)$$

où k correspond à la constante de vitesse apparente normalisée de la réaction de dissolution, indépendante de la température ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ;

E_A , à l'énergie d'activation apparente (kJ.mol^{-1}) de la réaction de dissolution.

Même si des théories détaillées montrent que l'énergie d'activation apparente et la constante de vitesse peuvent être dépendantes du temps, des régressions linéaires satisfaisantes sont obtenues en reportant la variation de $\ln(R_L)$ en fonction de l'inverse de la température. Selon l'équation (51.), la pente de la droite obtenue est égale à $-E_A/RT$ ce qui permet de déterminer aisément l'énergie d'activation apparente d'après les résultats expérimentaux. La notion d'énergie d'activation apparente est employée de manière à rendre compte de la complexité de la relation entre la température et la vitesse de réaction. Lors d'une réaction de dissolution, l'énergie d'activation apparente peut en effet résulter de la contribution de l'enthalpie d'adsorption d'une espèce présente à la surface du solide. Elle peut alors varier légèrement avec le pH.

VI.1.3.3. Influence du pH sur la vitesse de dissolution

L'influence du pH sur la dissolution de solides minéraux a été étudiée par de nombreux auteurs, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique [2,7,14-16]. Pour la plupart des solides examinés, la vitesse de dissolution augmente en milieu acide proportionnellement à l'activité en ions hydronium élevée à une puissance caractéristique du matériau et appelée ordre partiel de la réaction par rapport à H_3O^+ . On peut ainsi exprimer le taux de lixiviation normalisé en milieu acide, R_H , comme suit :

$$R_H = k' \times \left(a_{\text{H}_3\text{O}^+} \right)^n \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (52.)$$

où k' est la constante apparente de vitesse normalisée de la réaction à $\text{pH} = 0$;
 $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, l'activité de H_3O^+ ;
 n , l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à H_3O^+ .

En se plaçant à température constante et en faisant intervenir la concentration en ions hydronium, l'équation précédente conduit à l'expression :

$$R_H = k_T' \times \left(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \right)^n = k_{T,I}' \times [\text{H}_3\text{O}^+]^n \quad (53.)$$

où k_T' est la constante apparente de vitesse de la réaction à $\text{pH} = 0$, indépendante du pH mais dépendante de la température ;
 $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$, le coefficient d'activité de H_3O^+ ;
 $k_{T,I}'$, définie par $k_{T,I}' = k_T' \times \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^n$, correspond à la constante apparente de vitesse de la réaction de dissolution à $\text{pH} = 0$, indépendante du pH mais dépendante de la température et de la force ionique du milieu.

Les valeurs de n et $k_{T,I}'$ sont obtenues expérimentalement à partir de la variation de la vitesse de dissolution avec le pH du lixiviat. La valeur de n est généralement comprise entre 0 et 1 [14]. Cet ordre partiel dépend du mécanisme réactionnel de dissolution mais ne correspond pas au nombre de protons impliqués dans la réaction. D'une manière générale, l'influence de la concentration en protons sur la vitesse de réaction est expliquée par la décomposition d'un complexe activé dont la concentration à la surface du solide dépend de la concentration en protons de la solution.

Le même raisonnement peut être mené pour évaluer l'influence des ions hydroxyde sur la vitesse de dissolution en milieu basique. Toutefois, de telles expériences n'ayant pas été développées au cours de ce travail, nous ne présenterons pas l'expression du taux de lixiviation normalisé en milieu basique, R_{OH} .

VI.2. Dissolution des échantillons frittés de β -PDTU : aspect cinétique

Comme cela a déjà été mentionné dans les précédents chapitres, la préparation d'échantillons frittés peut entraîner la présence de phases secondaires à la surface des solides. Ces phases peuvent se révéler rédhibitoires lors de la dissolution des échantillons en raison de leur plus faible résistance à l'altération. Une étude complète a donc été entreprise de manière à évaluer la résistance des échantillons frittés de β -PDTU à l'altération par des solutions aqueuses et la comparer à celle déjà obtenue pour les échantillons pulvérulents.

VI.2.1. Influence de la morphologie

Les tests de lixiviation effectués au cours de ce travail ont donc essentiellement porté sur des échantillons frittés de β -PDTU préparés selon le protocole décrit précédemment (paragraphe IV.2.). Afin de permettre la comparaison des résultats obtenus à ceux déjà reportés pour des échantillons pulvérulents [12,17,18], les taux de lixiviation normalisés ont été déterminés à partir de la concentration en uranium dans le lixiviat pour plusieurs conditions expérimentales (Tableau 40) aussi bien dans le cas d'échantillons pulvérulents que frittés.

Tableau 40. Taux de lixiviation normalisés de β - $\text{Th}_3\text{UP}_6\text{O}_{23}$ ($\theta = 90^\circ\text{C}$).

pH	1	2	3	4
Poudre [12]				
$R_L(\text{U})$ (HNO_3) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)	$1,1\cdot 10^{-4} *$	$(5,0 \pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(6,9 \pm 0,7)\cdot 10^{-6}$
Fritté				
(HCl)	$(8,8 \pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	N.D.	$(3,3 \pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,9)\cdot 10^{-6}$

N.D. : valeur non déterminée

* Valeur extrapolée à partir des résultats obtenus entre $pH = 4$ et $pH = 2$

Les valeurs des taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ déterminées à 90°C pour les échantillons pulvérulents et frittés sont voisines pour tous les milieux considérés. Dans ces conditions, la morphologie de l'échantillon semble peu influencer la dissolution à long terme du matériau sous réserve d'une prise en compte correcte de la surface de contact entre le solide et la solution. Les faibles écarts constatés peuvent être liés à l'électrolyte employé : en effet, la présence d'ions oxydants vis-à-vis de l'uranium tétravalent, tels que les ions nitrate, peut conduire, dans certaines conditions, à des valeurs de $R_L(\text{U})$ légèrement supérieures à celles obtenues en milieu chlorhydrique. Toutefois, cette différence demeure très faible.

En revanche, la morphologie de l'échantillon peut modifier le comportement du matériau lors des premiers jours de contact entre le solide et la solution. En effet, un relâchement initial préférentiel de l'uranium est fréquemment constaté lors de la dissolution des échantillons de β -PDTU. Ce phénomène, dû à la présence de phases secondaires minoritaires à la surface de l'échantillon, plus solubles que le matériau à étudier, peut être aisément éliminé par une étape de lavage. Néanmoins, celle-ci devra être plus longue lors de la dissolution d'échantillons frittés, la faible surface spécifique associée à de tels échantillons (donc leur faible réactivité) retardant l'élimination de ces phases secondaires éventuelles. Sur la base des résultats obtenus, les études menées précédemment sur des échantillons pulvérulents paraissent tout à fait extrapolables au comportement des pastilles de β -PDTU lors des tests de dissolution.

VI.2.2. Congruence de la dissolution

D'une manière générale, selon les conditions expérimentales considérées, les expériences de dissolution menées lors de ce travail ont révélé deux comportements différents des cations en solution. La dissolution sera qualifiée de congruente lorsque les taux de lixiviation de chacun des éléments considérés seront identiques. La dissolution du matériau pourra alors être appréhendée à partir du comportement de n'importe lequel des éléments constitutifs du solide. Inversement, la dissolution sera qualifiée d'incongruente si les taux de lixiviation normalisés diffèrent (typiquement lorsque $R_L(\text{Th}) < R_L(\text{U})$), principalement en raison de la précipitation de phases néoformées en aval du processus de dissolution initial. Dans ce second cas, il n'existe pas, *a priori*, de relation simple entre les valeurs de $R_L(i)$ déterminées pour chaque élément. Le caractère congruent ou incongruent de la dissolution peut donc être directement mis en évidence par la valeur du rapport $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$.

Lors des tests de lixiviation entrepris à $\text{pH} = 1$, la dissolution s'est toujours révélée initialement congruente. A 25°C , les concentrations des deux éléments considérés (Th,U) augmentent de manière linéaire avec le temps (Figure 59), aucune phase néoformée ne précipitant lors des 150 premiers jours de contact entre le solide et la solution. La saturation du lixiviat peut néanmoins survenir pour des durées plus importantes et conduire à l'existence d'une couche d'altération à la surface du solide entraînant des phénomènes diffusifs : en effet, la diminution progressive de $R_L(\text{Th})$, constatée par exemple sur la Figure 59b, semble traduire le début de la précipitation du thorium sous forme d'une phase phosphatée. Cette précipitation intervient d'autant plus rapidement que la température est élevée, ce qui est en accord avec un processus thermiquement activé. Dans ces conditions, l'augmentation de la température conduit aussi à celle de la vitesse de dissolution et accentue ainsi les phénomènes de saturation au sein du lixiviat.

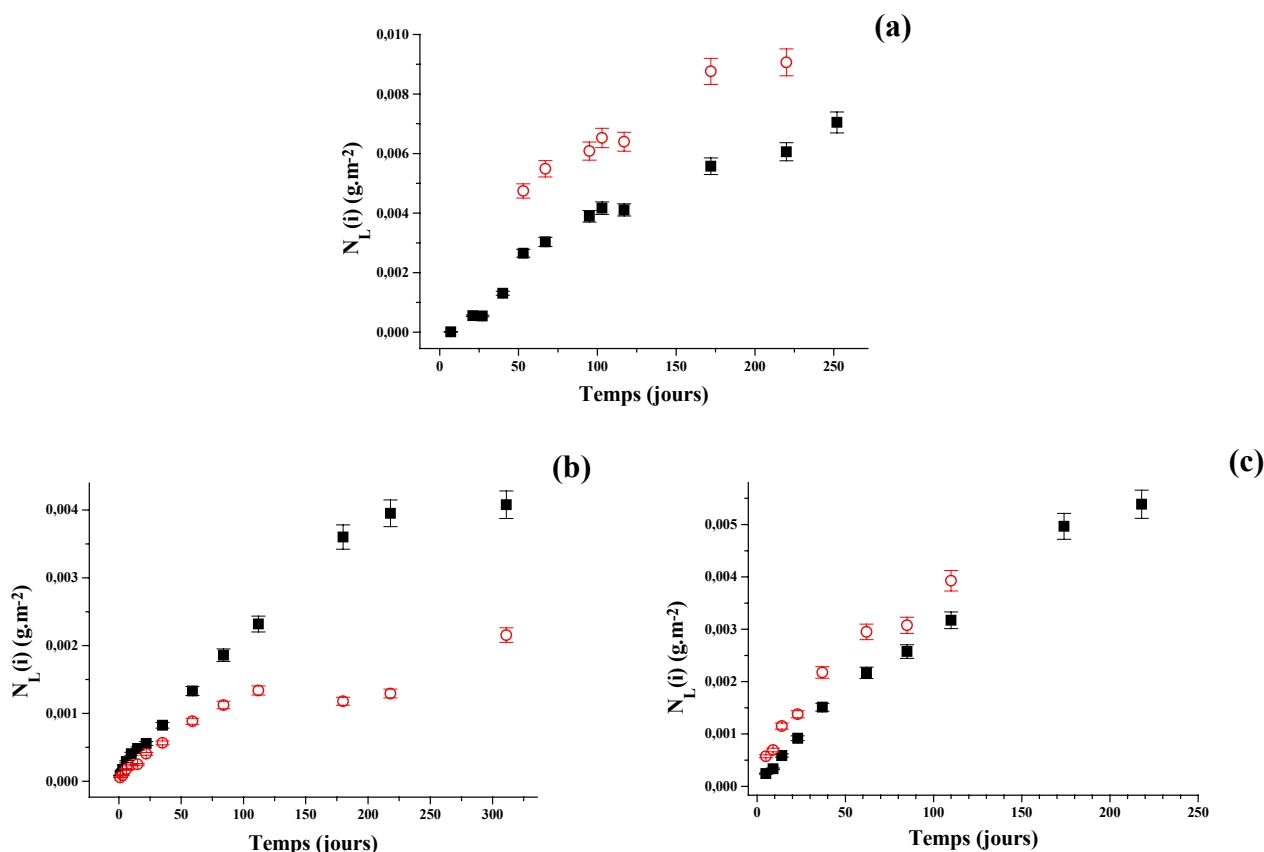


Figure 59. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (■) et $N_L(Th)$ (○) à 25°C et à pH = 1 lors de la dissolution de β -PDTU en milieu nitrique (a : $x = 2$), chlorhydrique (b : $x = 1,2$) ou sulfurique (c : $x = 1,6$).

Lors des premiers jours de contact entre le solide et la solution, les valeurs des taux de lixiviation normalisés déterminées pour l'uranium et le thorium apparaissent voisines quels que soient le milieu et la température étudiés (Tableau 41). Le rapport $r = R_L(U)/R_L(Th)$ est toujours voisin de l'unité (compris entre 0,93 et 1,40) ce qui confirme que la dissolution peut être qualifiée de stœchiométrique et congruente dans les conditions expérimentales étudiées.

Tableau 41. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ et $R_L(Th)$ déterminés lors de la dissolution de β -PDTU ($1 \leq x \leq 2$) à pH = 1.

Milieu	T (K)	Mode*	$R_L(i) \text{ (g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}\text{)}$		$r = R_L(U)/R_L(Th)$
			U	Th	
HNO ₃	298	Statique	$(2,5 \pm 0,2).10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,1).10^{-5}$	1,04
HCl	298	Statique	$(1,9 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,1).10^{-5}$	1,27
H ₂ SO ₄	298	Statique	$(2,6 \pm 0,1).10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,3).10^{-5}$	0,93
HNO ₃	323	Statique	$(9,7 \pm 0,8).10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1).10^{-4}$	0,97
HCl	363	Dynamique	$(1,4 \pm 0,2).10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1).10^{-4}$	1,40

* Des informations complémentaires relatives aux modes de lixiviation retenus sont présentées dans le chapitre VI.2.3.

En revanche, pour des valeurs de pH supérieures à l'unité, la précipitation rapide du thorium sous forme de phase néoformée phosphatée a été constatée (Figure 60).

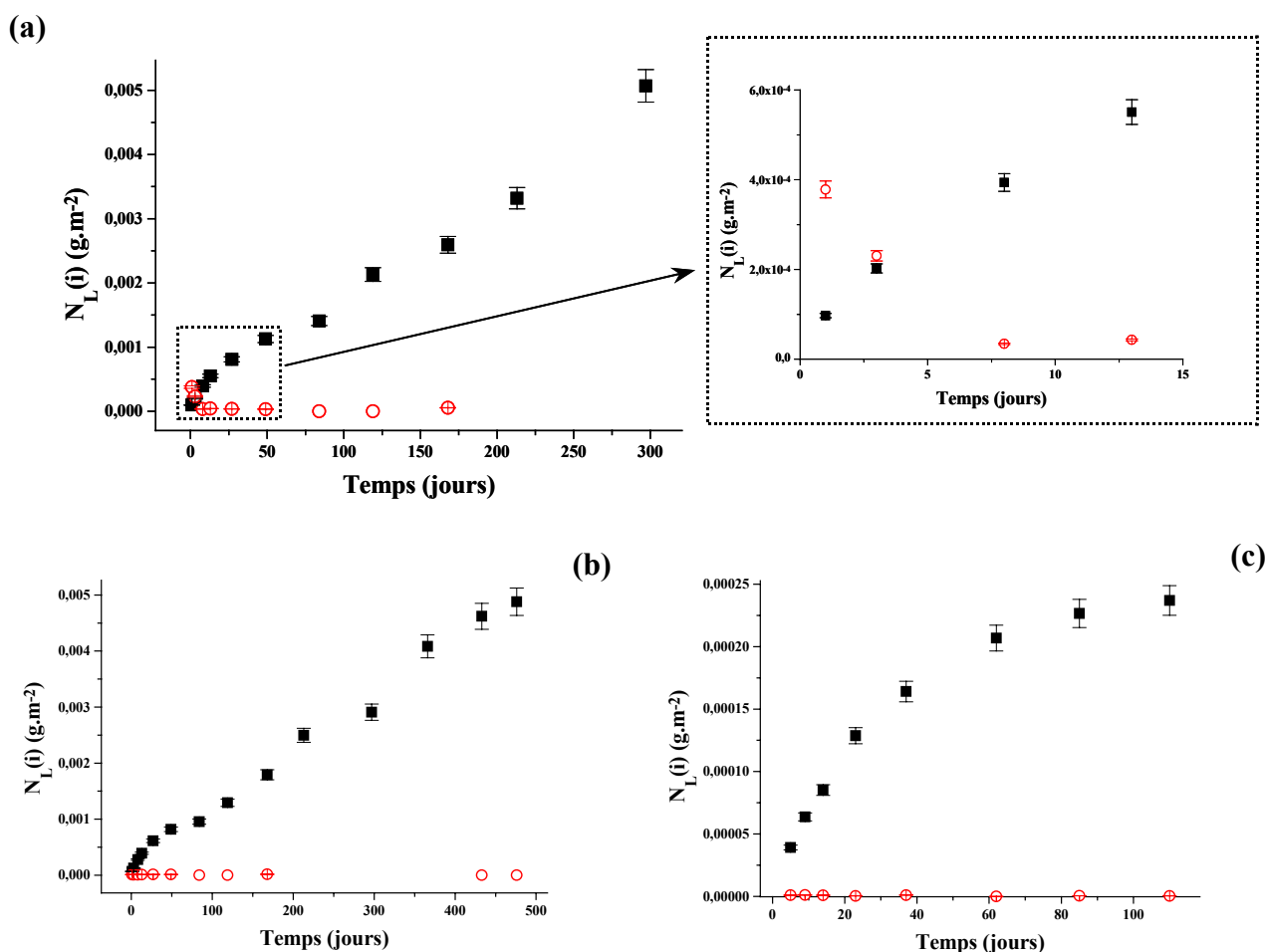


Figure 60. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (■) et $N_L(Th)$ (○) lors de la dissolution de β -PDTU en milieu nitrique ($x = 2$) à pH = 2 ($\theta = 50^\circ\text{C}$, a) et pH = 3 ($\theta = 50^\circ\text{C}$, b), et en milieu sulfurique à pH = 3 ($x = 1,6$; $\theta = 25^\circ\text{C}$, c).

De précédentes études menées sur le β -PDT ont montré que cette phase néoformée pouvait correspondre au PHTH [12,17]. La caractérisation complète de cette phase, développée au cours de ce travail, a permis de confirmer cette hypothèse. L'essentiel de la caractérisation de cette phase sera présenté dans le chapitre VI.3. En raison de la précipitation rapide de ce composé, seules de faibles concentrations de thorium sont mesurées en solution conduisant à un taux de lixiviation normalisé $R_L(Th)$ largement inférieur à $R_L(U)$ (Tableau 42) donc à un rapport $r = R_L(U)/R_L(Th)$ très élevé. Pour toutes les conditions expérimentales retenues, celui-ci est supérieur à 10 voire parfois à 1000. L'uranium est donc préférentiellement relâché dans le lixiviat, probablement en raison de son oxydation en ion moléculaire uranyle lors du processus de dissolution, sa précipitation sous forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [19] n'intervenant que pour des durées de

lixiviation plus importantes [17]. Dans ces conditions, la dissolution apparaît clairement incongruente.

Tableau 42. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ et $R_L(Th)$ déterminés lors de la dissolution de β -PDTU ($1 \leq x \leq 2$) pour $pH > 1$.

Milieu	pH	T (K)	Mode*	$R_L(i) (g.m^{-2}.j^{-1})$		$r = R_L(U)/R_L(Th)$
				U	Th	
H ₂ SO ₄	3	298	Statique	$(4,9 \pm 0,2).10^{-6}$	$< 3,1.10^{-8} **$	> 160
HNO ₃	2	323	Statique	$(3,7 \pm 0,2).10^{-5}$	$< 3,3.10^{-8} **$	> 1000
HNO ₃	3	323	Statique	$(2,1 \pm 0,1).10^{-5}$	$< 1,4.10^{-7} **$	> 150
HNO ₃	4	323	Statique	$(6,8 \pm 0,3).10^{-6}$	$< 2,3.10^{-7} **$	> 30
HCl	3	363	Dynamique	$(3,3 \pm 0,1).10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2).10^{-6}$	16

* Des informations complémentaires relatives aux modes de lixiviation retenus sont présentées dans le chapitre VI.2.3.

** Saturation du lixiviat atteinte très rapidement

Sur la base de ces résultats, le pH apparaît donc comme un paramètre présentant une forte influence sur la nature de la dissolution. Pour des valeurs supérieures à l'unité, la précipitation du thorium intervient sous forme de phase néoformée phosphatée de manière quasi immédiate pour toutes les températures étudiées. Le taux de lixiviation normalisé $R_L(Th)$ est alors largement inférieur à $R_L(U)$, indiquant une dissolution nettement incongruente dès les premiers jours de contact entre le solide et la solution.

En revanche, lors des expériences menées à $pH = 1$, la précipitation du thorium n'est observée que pour des temps de contact beaucoup plus importants, la durée nécessaire pour atteindre la saturation du lixiviat étant d'autant plus importante que la température est faible. Les valeurs de $R_L(Th)$ et de $R_L(U)$ sont alors similaires quels que soient l'électrolyte et la température étudiés ce qui permet de parler de dissolution stœchiométrique et congruente. La représentation du rapport $r = R_L(U)/R_L(Th)$ en fonction de la température est reportée sur la Figure 61 pour plusieurs conditions expérimentales. Elle confirme le caractère congruent de la dissolution à $pH = 1$ et nettement incongruent pour $pH = 3$.

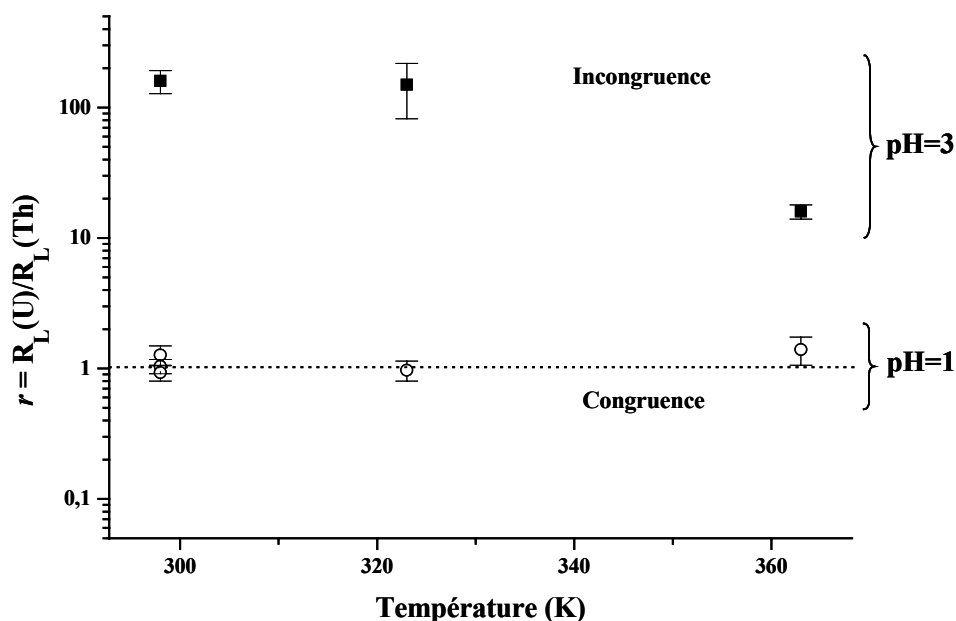


Figure 61. Variation du rapport $r = R_L(U)/R_L(Th)$ en fonction de la température de lixiviation à pH = 1 (○) et pH = 3 (■).

La précipitation du thorium sous forme de phase néoformée à la surface du solide semble ralentir de manière significative le passage des éléments du solide vers la solution. Un mécanisme de dissolution proche de celui rencontré lors de la dissolution des matrices vitreuses pourrait alors être envisagé [20,21]. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution réelle du matériau correspond à la vitesse mesurée initialement. Ceci est d'autant plus vrai pour des valeurs élevées de la température. En effet, le relâchement des éléments dans le lixiviat a lieu dans un second temps par diffusion à travers la couche formée à la surface de l'échantillon, conduisant ainsi à une vitesse de dissolution plus faible. Ce phénomène de diffusion peut être mis en évidence lorsque la perte de masse normalisée de l'élément considéré suit une variation linéaire en fonction de la racine carrée de la durée de lixiviation : on parle alors de cinétique parabolique [22,23]. Cette dépendance de la perte de masse normalisée est fréquemment rencontrée dans le cas de la dissolution des verres mais peut aussi être observée lors de la lixiviation de certains minéraux, comme la perlite [22], pour de faibles valeurs de pH. Lors de cette étude, un tel comportement a été observé, par exemple, lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU dans H_2SO_4 $10^{-3}M$ à $25^\circ C$ (Figure 62). De manière plus générale, pour toutes les expériences réalisées à $pH > 1$, la précipitation systématique du thorium au cours des premiers jours de contact entre le solide et la solution a conduit à des cinétiques paraboliques de dissolution.

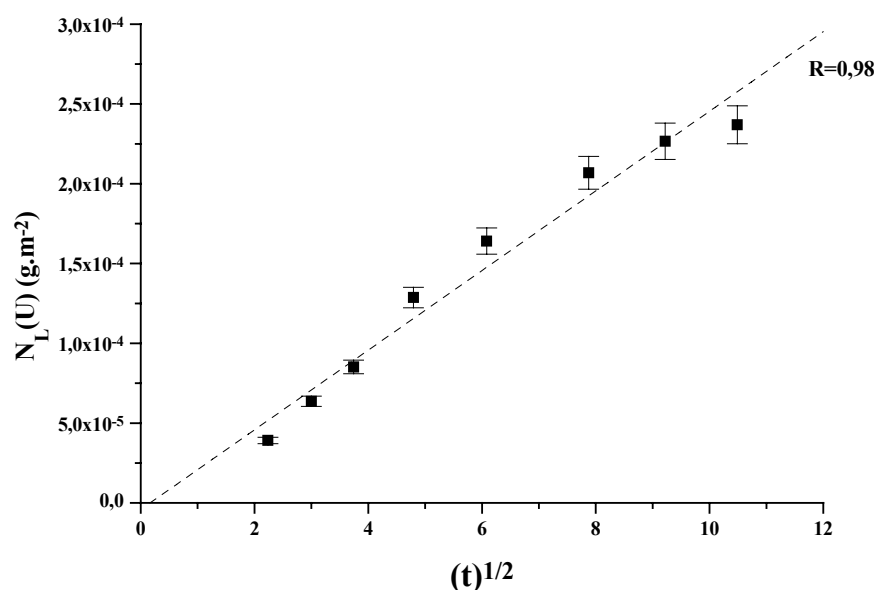


Figure 62. Variation de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation du β -PDTU (H_2SO_4 $10^{-3}M$, $\theta = 25^\circ C$, $x = 1,6$).

VI.2.3. Influence du mode de dissolution

La durabilité chimique des échantillons frittés de β -PDTU a été évaluée à travers deux types de tests de lixiviation de manière à éviter les phénomènes de saturation. Lors des tests de lixiviation réalisés dans des conditions dites "statiques", un faible volume de lixiviat (de 100 à 200 μL) est prélevé à intervalles réguliers puis renouvelé afin de déterminer les concentrations des éléments en solution. Au cours de ces expériences, nous avons supposé que le système solide-solution n'était pas perturbé par le prélèvement d'où le caractère quasi statique de la lixiviation. En revanche, lors des tests entrepris dans des conditions dites "dynamiques", le lixiviat est renouvelé de manière permanente. Au cours de notre étude, le débit choisi a été fixé entre 1 et 2 mL par heure (ce qui correspond au renouvellement total du lixiviat toutes les 15 heures). Lors de ces expériences, l'évolution de la perte de masse normalisée révèle la présence d'un plateau après seulement quelques jours de contact entre le solide et la solution ce qui permet de déterminer rapidement une valeur de taux de lixiviation normalisé. De telles conditions expérimentales permettent de se rapprocher de celles rencontrées lors d'un scénario accidentel conduisant à l'infiltration d'eaux souterraines dans le site de stockage mais aussi de déterminer les données caractéristiques de la résistance du matériau à l'altération en l'absence de phénomènes de saturation (donc dans des conditions plus pénalisantes pour le solide).

La Figure 63 représente l'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ dans des conditions dites "statiques" (H_2SO_4 $10^{-1}M$ et $10^{-3}M$, $\theta = 25^\circ C$) tandis qu'un exemple de résultats obtenus en conditions dites "dynamiques" est présenté sur la Figure 64 (HCl $10^{-1}M$ et $10^{-3}M$, $\theta = 90^\circ C$). Comme cela était attendu (paragraphe VI.2.2.), deux cas de figure sont observés selon la valeur du pH. Quelles que soient les conditions de lixiviation choisies, la dissolution apparaît toujours congruente lorsque le pH est voisin de l'unité. Les comportements de l'uranium et du thorium sont similaires, conduisant à des valeurs voisines de $R_L(Th)$ et de $R_L(U)$ en mode "statique". De même, le plateau atteint est sensiblement identique pour les deux éléments en mode "dynamique".

En revanche, la dissolution apparaît nettement incongruente lorsque la valeur du pH augmente. En effet, alors que la concentration en uranium augmente de manière continue au cours du temps, celle en thorium demeure très faible en raison de sa précipitation sous forme de PHPTH. De plus, contrairement à ce qui était prévisible, ce phénomène est observé aussi bien en conditions de lixiviation "statiques" que "dynamiques" (y compris pour des taux de renouvellement du lixiviat très élevés). L'une des hypothèses les plus probables (qui sera vérifiée par la suite) réside alors dans le fait que la précipitation du PHPTH intervienne très rapidement, et à la surface du solide plutôt qu'à partir d'ions présents dans la solution. Ce phénomène peut être lié à l'existence d'une pellicule d'altération à la surface de l'échantillon comme cela a déjà été présenté pour le β -PDT [12,17]. Cette phase, très probablement gélatineuse dans un premier temps, pourrait constituer un milieu propice à la précipitation de la phase néoformée en raison de concentrations importantes en éléments constitutifs du PHPTH.

Les valeurs des taux de lixiviation normalisés déduites des deux types d'expériences apparaissent donc cohérentes. A titre d'exemple, la valeur de $R_L(U)$, déterminée pour des temps courts dans HCl $10^{-1}M$ à $90^\circ C$, atteint $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ en conditions dites "statiques" alors qu'elle est proche de $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ en conditions dites "dynamiques". Malgré une très légère augmentation de $R_L(U)$ en conditions "dynamiques", probablement liée au renouvellement constant du lixiviat, les valeurs déterminées demeurent comparables. Les deux types d'expérience mis en œuvre lors de ce travail permettent donc d'accéder à des valeurs fiables du taux de lixiviation normalisé quel que soit le mode de dissolution étudié ce qui permet de considérer indifféremment les résultats issus des tests de dissolution en conditions "statiques" ou "dynamiques" pour déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques régissant la dissolution des solutions solides de β -PDTU.

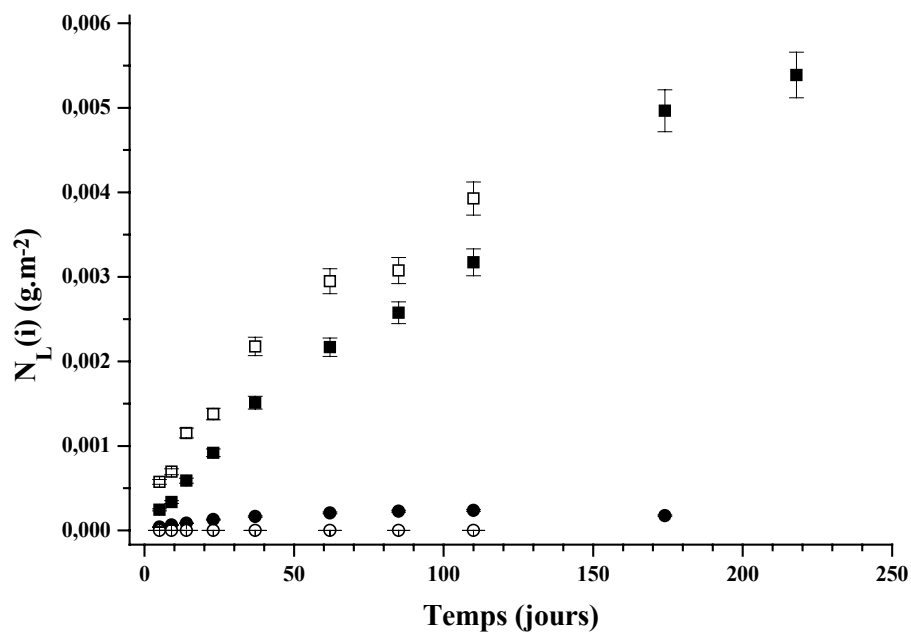


Figure 63. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ (symboles ouverts) et $N_L(U)$ (symboles pleins) lors de la dissolution de β -PDTU ($x=1,6$) dans H_2SO_4 $10^{-1} M$ (■) et $10^{-3} M$ (●) en conditions dites "statiques" ($\theta = 25^\circ C$).

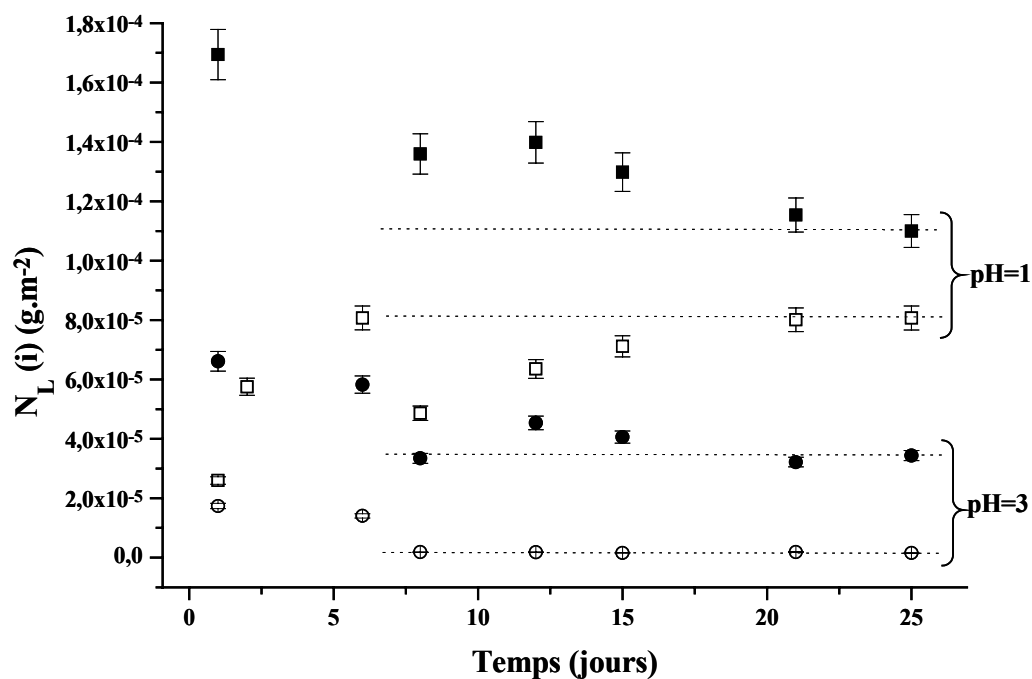


Figure 64. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ (symboles ouverts) et $N_L(U)$ (symboles pleins) lors de la dissolution de β -PDTU ($x=1,6$) dans HCl $10^{-1} M$ (■) et $10^{-3} M$ (●) en conditions dites "dynamiques" ($\theta = 90^\circ C$).

VI.2.4. Influence de la nature du lixiviat sur la dissolution

VI.2.4.1. Influence des ions complexants

Comme cela a été mentionné précédemment, la lixiviation des échantillons frittés de β -PDTU a été entreprise dans plusieurs milieux acides (principalement nitrique, chlorhydrique et sulfurique). Afin d'évaluer l'influence des ions présents en solution sur la dissolution du matériau, des tests de lixiviation comparables (conditions identiques de pH et de température) ont été entrepris. L'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ à $pH = 1$ et à $\theta = 25^\circ C$ est présentée sur la Figure 65 tandis que les valeurs des taux de lixiviation normalisés correspondants sont reportées dans le Tableau 43.

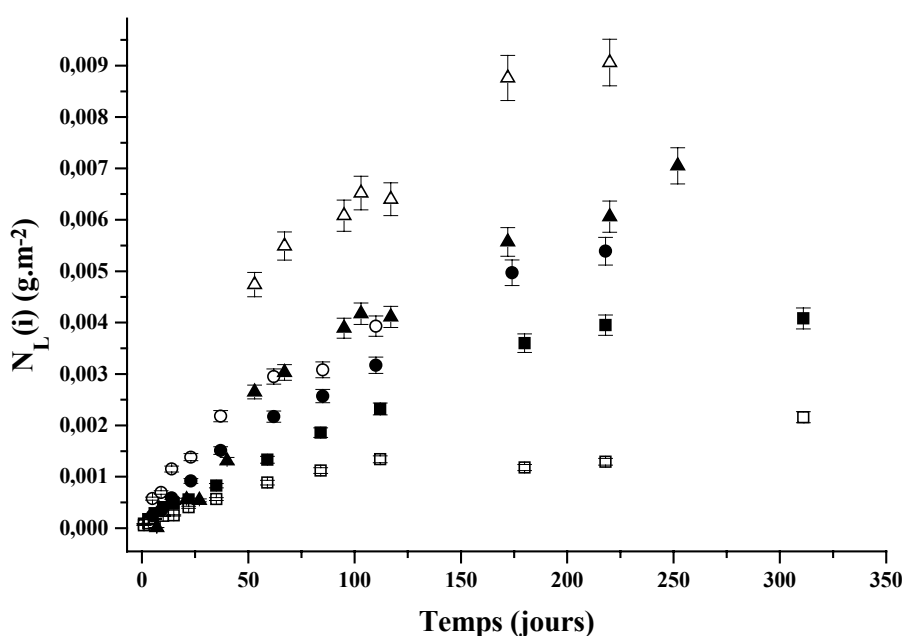


Figure 65. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (symboles pleins) et $N_L(Th)$ (symboles ouverts) déterminées lors de la dissolution de β -PDTU à $pH = 1$ et à $\theta = 25^\circ C$ en milieu nitrique ($x = 2$: \blacktriangle), chlorhydrique ($x = 1,2$: \blacksquare) ou sulfurique ($x = 1,6$: \bullet).

Tableau 43. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ et $R_L(Th)$ à $pH = 1$ et à $\theta = 25^\circ C$.

Milieu	$R_L(i) (g.m^{-2}.j^{-1})$	
	U	Th
H_2SO_4	$(2,6 \pm 0,1).10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,3).10^{-5}$
HNO_3	$(2,5 \pm 0,2).10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,1).10^{-5}$
HCl	$(1,9 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,1).10^{-5}$

Pour cette valeur de pH, la dissolution apparaît congruente dans tous les milieux étudiés. Les vitesses de dissolution mesurées sont sensiblement identiques quel que soit le milieu employé ($1,9 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \leq R_L(\text{U}) \leq 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$; $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \leq R_L(\text{Th}) \leq 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Le caractère plus ou moins complexant des ions présents en solution vis-à-vis du thorium et de l'uranium ne semble donc pas influencer la durabilité chimique du solide contrairement à ce qui a été observé pour d'autres matériaux tels que les oxydes $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ pour lesquels la valeur de $R_L(\text{U})$ dépend fortement de la nature de l'électrolyte [23] du fait de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle. Cela peut s'expliquer par une compétition en terme de complexation entre les ions phosphate présents dans le solide et les ions (chlorure, nitrate, sulfate) présents en solution. La force relative des constantes de complexation associées aux ions phosphate, d'une part, et aux autres ligands, d'autre part (Tableau 44), laisse penser que le thorium et l'uranium sont protégés de l'oxydation et/ou de la complexation par la présence de groupements phosphate au sein du solide. Cela paraît cohérent avec la forte durabilité chimique généralement constatée pour les minéraux phosphatés naturels (monazites, apatites, ...).

Tableau 44. Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+} , U^{4+} et UO_2^{2+} par les ions nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et hydrogénophosphate.

	$\log \beta_1$ *					
	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HSO_4^-	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}
Th^{4+} [24,25]	0,67	0,25	$3,3 \pm 0,1$	N.C.	N.C.	15,7
U^{4+} [26]	$1,47 \pm 0,13$	$1,72 \pm 0,13$	$3,8 \pm 0,1$	$2,41 \pm 0,05$	N.C.	N.C.
UO_2^{2+} [26]	$0,30 \pm 0,15$	$0,17 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,10$	$0,88 \pm 0,06$	$13,23 \pm 0,15$	$7,24 \pm 0,26$

* Si l'on considère un cation M^{n+} et un anion B^{m-} , la constante β_1 correspond à l'équilibre : $M^{n+} + B^{m-} \rightleftharpoons MB^{(n-m)+}$

N.C. : valeur non connue

VI.2.4.2. Influence de la concentration en protons

Un autre paramètre pouvant influencer la vitesse de dissolution du matériau est la concentration en protons du milieu. A ce titre, le taux de lixiviation normalisé peut être exprimé en fonction de la concentration en ions hydronium selon l'équation (53.). L'influence du pH sur la dissolution des échantillons frittés de β -PDTU ($1 \leq x \leq 2$) a donc été étudiée dans plusieurs milieux évoqués précédemment et pour plusieurs températures (25°C, 50°C et 120°C). Pour chaque température considérée, les vitesses de dissolution normalisées, déterminées à partir de la concentration en uranium dans le lixiviat (Tableau 45), ont permis d'accéder aux valeurs de l'ordre partiel de la réaction par rapport au proton, n , et aux constantes apparentes de dissolution à pH nul, k_T' (Figure 66).

Tableau 45. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ (exprimés en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) mesurés dans plusieurs milieux acides.

pH	1	2	3	4
25°C	HNO ₃	$(2,5 \pm 0,2).10^{-5}$	N.D.	$(1,2 \pm 0,3).10^{-6}$ $(2,5 \pm 0,1).10^{-7*}$
	HCl	$(1,9 \pm 0,2).10^{-5}$	N.D.	N.D.
	H ₂ SO ₄	$(2,6 \pm 0,1).10^{-5}$	N.D.	N.D.
50°C	HNO ₃	$(3,7 \pm 0,2).10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2).10^{-5}$	$(6,8 \pm 0,2).10^{-6}$
		$(1,34 \pm 0,06).10^{-5*}$	$(9,9 \pm 0,3).10^{-6*}$	
120°C	HNO ₃	$(2,3 \pm 0,5).10^{-3}$	N.D.	$(1,6 \pm 0,3).10^{-4}$ $(4,4 \pm 0,8).10^{-6*}$

N.D. : Valeurs non déterminées

* Vitesses de dissolution mesurées en présence de phénomènes de diffusion

L'ordre partiel de la réaction par rapport à la concentration en protons est voisin de 0,40 pour les températures considérées ($25^\circ\text{C} \leq \theta \leq 120^\circ\text{C}$) ce qui apparaît en bon accord avec les résultats précédemment obtenus lors des tests de dissolution d'échantillons pulvérulents de β -PDTU ($n = 0,40 \pm 0,02$) [17] ou d'échantillons de β -PDT dopés avec certains isotopes d'actinides trivalents : ^{244}Cm ($n = 0,35 \pm 0,04$) ou ^{241}Am ($n = 0,31 \pm 0,01$) [12,18]. Ces valeurs traduisent une faible dépendance du taux de lixiviation normalisé par rapport au pH. D'une manière générale, les valeurs de n reportées dans la littérature [7,12], directement liées à la concentration en complexe activé formé à la surface du solide lors du processus de dissolution, sont inférieures à l'unité pour les phases minérales. Ces valeurs semblent indiquer que le processus de dissolution ne se déroule qu'en une seule étape et que la dissolution du solide correspond à un phénomène contrôlé par des réactions de surface et non par des phénomènes de transport.

Les données acquises lors de ce travail ont permis d'extrapoler la valeur du taux de lixiviation normalisé à $\text{pH} = 7$ pour les trois températures considérées. Elles s'élèvent respectivement à $9,3.10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$; $5,9.10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $9,8.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour $\theta = 25^\circ\text{C}$, $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $\theta = 120^\circ\text{C}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles extrapolées d'après les résultats de tests de lixiviation réalisés sur des échantillons pulvérulents de β -PDT, de β -PDTU et de β -PDTPu dans plusieurs milieux acides et/ou basiques (entre $2,4.10^{-7}$ et $3,6.10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 25°C et entre $5,0.10^{-7}$ et $7,5.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C) [12,18].

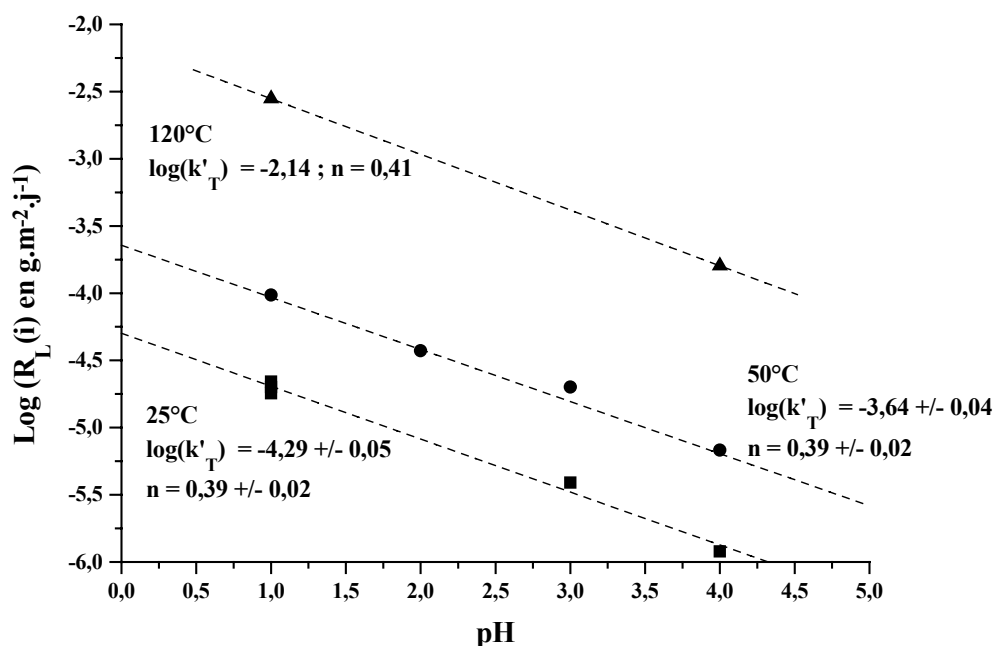


Figure 66. Variation de $\log(R_L(i))$ en fonction du pH (milieux acides) lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU ($1 \leq x \leq 2$) à 25°C (■), à 50°C (●) et à 120°C (▲).

De même, la régression linéaire des valeurs obtenues a conduit à des valeurs de constantes apparentes de dissolution à pH nul voisines de $(5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$; $(2,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, respectivement à 25°C, 50°C et 120°C ce qui paraît cohérent avec celle précédemment déterminée pour les échantillons pulvérulents de β -PDT : ^{244}Cm , $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Pour les températures plus élevées, les valeurs de k_T' déduites de cette étude semblent supérieures d'environ un ordre de grandeur aux valeurs obtenues pour les composés pulvérulents. Néanmoins, ces dernières avaient été déterminées sans tenir compte des taux de lixiviation normalisés observés en milieu nitrique à pH = 1 du fait de la forte oxydation de l'uranium tétravalent observée lors du processus de dissolution.

VI.2.4.3. Influence de la température

La dissolution des échantillons frittés correspondant à un phénomène thermiquement activé, le taux de lixiviation normalisé peut être décrit en fonction de la température par une loi d'Arrhénius simple (équation (51.)). La détermination du taux de lixiviation normalisé des échantillons frittés de β -PDTU a donc été entreprise dans plusieurs milieux et à plusieurs températures de manière à accéder à l'énergie d'activation de la réaction de dissolution.

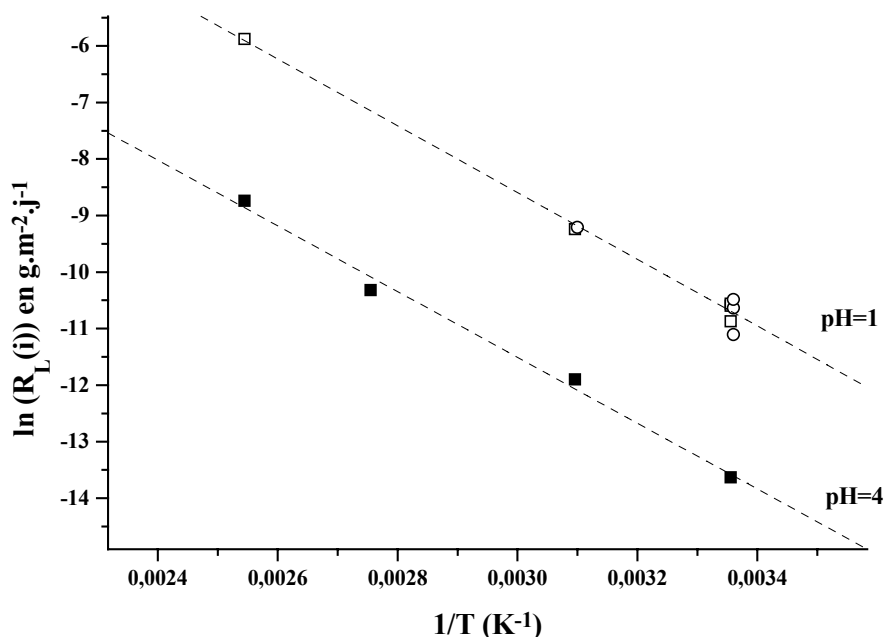


Figure 67. Variation de $\log(R_L(Th))$ (○) et de $\log(R_L(U))$ (□, ■) en fonction de l'inverse de la température lors de la dissolution de β -PDTU ($x = 2$) dans HNO_3 $10^{-1}M$ (symboles ouverts) et $10^{-4}M$ (symboles pleins).

La régression linéaire de la variation du logarithme népérien en fonction de l'inverse de la température conduit à des valeurs homogènes de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution. Celle-ci s'établit à $49 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (en considérant l'uranium) et à $49 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (en considérant le thorium) à $pH = 1$ tandis qu'elle atteint $48 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $pH = 4$ (en considérant l'uranium). Comme cela avait été pressenti lors des études antérieures [12], une valeur similaire peut être obtenue en étudiant la variation de la constante apparente de dissolution à pH nul : celle-ci s'établit à $E_A = 50 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'énergie d'activation apparaît donc indépendante de l'acidité du lixiviat et demeure du même ordre de grandeur que celles généralement observées lors de la dissolution des minéraux (10 à 100 kJ.mol^{-1}) [7,14,27]. L'énergie d'activation associée à une réaction contrôlée par diffusion est usuellement voisine de 20 kJ.mol^{-1} . Les vitesses de dissolution ayant été déterminées lors de l'étape initiale, c'est à dire en l'absence de précipitation du thorium sous forme de PHPTH, l'énergie d'activation correspond à un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface. En effet, l'énergie nécessaire pour rompre une liaison covalente, comprise entre 160 et 400 kJ.mol^{-1} , peut être diminuée par l'existence de phénomènes d'adsorption dont la chaleur de réaction est généralement supérieure à 80 kJ.mol^{-1} [10]. Dans cette hypothèse, la dissolution des solutions solides de β -PDTU pourrait se dérouler en deux temps, les ions en solution étant d'abord adsorbés à la surface de l'échantillon puis réagissant avec ceux constitutifs du solide pour provoquer leur passage en solution.

VI.2.5. Expériences complémentaires réalisées dans des milieux proches des milieux naturels

De manière à évaluer la résistance à l'altération des échantillons frittés de β -PDTU dans des conditions se rapprochant de celles d'un site de stockage, plusieurs expériences ont été menées dans des eaux naturelles : l'HydroxydaseTM (fortement chargée en ions chlorure : $[Cl^-]=10^{-2}M$ et carbonate : $[HCO_3^-]=7,5.10^{-2}M$) et l'eau de Brides (eau fortement chargée en ions chlorure : $[Cl^-]=2,9.10^{-2}M$, carbonate : $[HCO_3^-]=2,7.10^{-3}M$, sulfate : $[SO_4^{2-}]=2,9.10^{-2}M$ et calcium : $[Ca^{2+}]=1,4.10^{-2}M$). Le pH de ces eaux s'établit initialement à 6,95 pour l'HydroxydaseTM et 6,5 pour l'eau de Brides. Des mesures menées au terme de la dissolution montrent que cette valeur évolue au cours de l'expérience pour atteindre respectivement 9,6 et 7,5. Dans ces conditions, le taux de lixiviation normalisé à 25°C, déterminé à partir de la concentration en uranium tétravalent dans le lixiviat, atteint $(5,2 \pm 0,2).10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans l'HydroxydaseTM et $(1,1 \pm 0,1).10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans l'eau de Brides (Figure 68). La valeur de $R_L(U)$ déterminée dans l'HydroxydaseTM demeure cohérente avec celles obtenues lors de tests de lixiviation du β -PDT en milieu basique ($R_{OH} = (1,6 \pm 0,6).10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans NaOH $10^{-4}M$ à 25°C). En revanche, la valeur obtenue dans l'eau de Brides apparaît supérieure d'un facteur 50 à 100 à la vitesse de dissolution extrapolée à pH = 7 à 25°C. Comme cela a déjà été reporté, la présence d'ions chlorure ou sulfate ne paraît pas modifier de manière significative la vitesse de dissolution des solutions solides de β -PDTU pour des concentrations inférieures à 0,1M (Figure 65 et Tableau 43). En revanche, l'effet des ions carbonate, forts complexants des ions Th^{4+} ($\log \beta_5 = 39,6 \pm 0,4$ [28]), U^{4+} ($\log \beta_5 = 34,0 \pm 0,9$ [26]) et UO_2^{2+} ($\log \beta_1 = 9,68 \pm 0,04$ [26]), ou des ions calcium et/ou magnésium, qui consomment les ions phosphate par précipitation, pourraient être responsables d'une telle observation. Ce dernier point nécessite donc d'être vérifié lors d'études ultérieures.

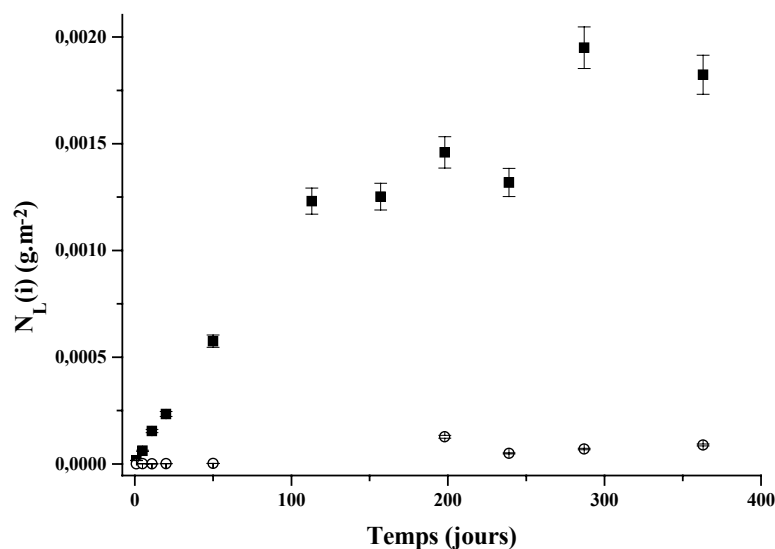


Figure 68. Evolution de $N_L(U)$ (■) et $N_L(Th)$ (○) pour le β -PDTU ($x = 1,6$) dans l'eau de Brides ($\theta = 25^\circ\text{C}$).

Les études relatives à la résistance d'échantillons frittés de β -PDTU à l'altération par des solutions aqueuses ont confirmé la bonne durabilité chimique d'ores et déjà avérée sur certains composés pulvérulents de β -PDT, de β -PDT : ^{241}Am , de β -PDT : ^{244}Cm ou de solutions solides de β -PDTpu. D'une manière générale, la comparaison des résultats montre que la morphologie de l'échantillon (poudre ou fritté) a très peu d'influence sur la vitesse de dissolution normalisée du matériau à condition de prendre en compte convenablement la surface de contact entre le solide et la solution (c'est à dire en considérant la surface déterminée par BET plutôt que la surface géométrique). Dans ces conditions, les différentes étapes liées au frittage de l'échantillon ne paraissent pas rédhibitoires pour la résistance du matériau à l'altération.

Quelles que soient les conditions expérimentales étudiées, la précipitation du thorium sous forme de phase néoformée (probablement sous forme de PHPTH) a été observée. Pour un pH égal à l'unité, la dissolution est initialement congruente, la précipitation du thorium survenant plus ou moins rapidement selon la température considérée. En revanche, cette précipitation est quasi-immédiate pour des valeurs de pH plus élevées, conduisant à l'incongruence de la dissolution. De plus, des résultats identiques ont été obtenus en conditions "statiques" et "dynamiques". Dans ce dernier cas, le renouvellement permanent du lixiviat n'empêche pas de tels phénomènes de précipitation. Il est donc probable que cette phase précipite au sein de la pellicule d'altération présente à la surface du solide et non à partir des ions présents en solution.

La détermination des paramètres cinétiques caractéristiques de la réaction de dissolution a conduit à des résultats cohérents avec ceux précédemment reportés, et, d'une manière plus générale, avec les valeurs reportées pour les minéraux naturels. La valeur de l'ordre partiel par rapport à la concentration en protons s'établit entre 0,39 et 0,41 tandis que la constante apparente de vitesse à pH nul varie entre $(5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (25°C) et $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (120°C). L'énergie d'activation de la réaction de dissolution atteint, quant à elle, 48 à 50 kJ.mol⁻¹ ce qui est en bon accord avec un mécanisme initialement contrôlé par des réactions de surface.

Enfin, le taux de lixiviation normalisé paraît peu influencé par la présence d'ions complexants en solution, probablement en raison de la présence d'ions phosphate. Toutefois, des expériences menées dans des eaux naturelles ont montré que de fortes concentrations de Ca^{2+} ou Mg^{2+} et d'ions carbonate sont susceptibles d'augmenter de manière significative la vitesse de dissolution du matériau. L'influence de ces éléments sur la dissolution du β -PDTU doit donc être étudiée de manière plus approfondie afin d'appréhender le comportement des échantillons dans l'optique d'un éventuel stockage en formation géologique profonde en contact avec des eaux souterraines pouvant être très chargées en sels.

VI.3. Dissolution des échantillons frittés de β -PDTU : aspect thermodynamique

Les résultats reportés dans le paragraphe VI.2.2. ont révélé que, dans certaines conditions expérimentales (notamment pour $\text{pH} > 1$), la précipitation du thorium sous forme de phase néoformée intervenait rapidement et très probablement à la surface du solide. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution progressive de la vitesse de dissolution normalisée $R_L(U)$ comme le montre la courbe présentée sur la Figure 69. Ainsi, pour de longues durées de contact entre le solide et la solution (encadré dans la Figure 69b), la valeur de $R_L(U)$ tend vers zéro en raison de phénomènes de diffusion des ions à travers une pellicule d'altération présente à la surface.

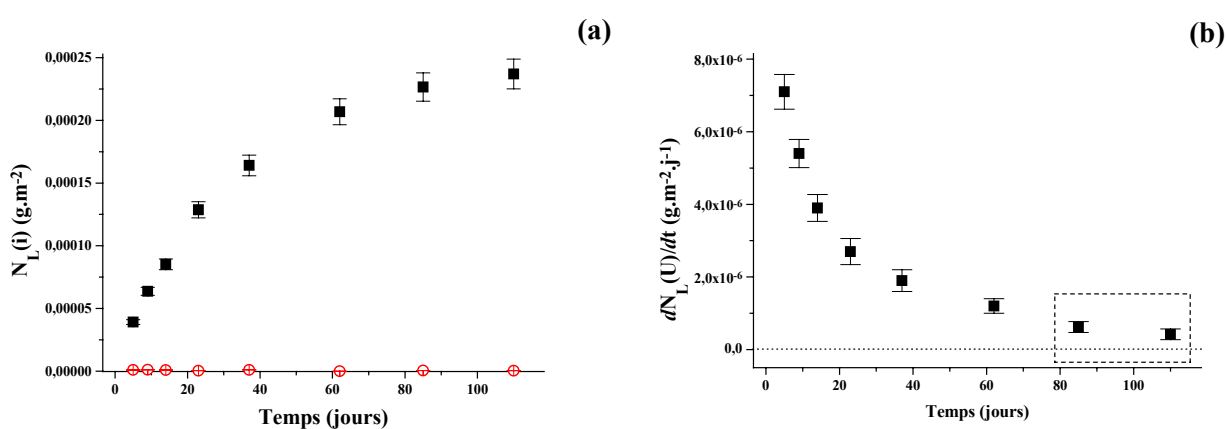


Figure 69. Evolution de $N_L(\text{Th})$ (\circ) et $N_L(\text{U})$ (\blacksquare) (a) et de la dérivée $dN_L(\text{U})/dt$ (b) lors de la dissolution d'un échantillon fritté de β -PDTU (H_2SO_4 10^{-3}M , $\theta = 25^\circ\text{C}$, $x = 1,6$).

Afin d'appréhender de manière globale les diverses étapes intervenant lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU, des solides ont été altérés dans plusieurs milieux agressifs (pH , température) puis observés par Microscopies Electroniques à Balayage et/ou à Transmission. Les différentes phases mises en évidence lors de ces observations ont ensuite été caractérisées par plusieurs techniques physico-chimiques (dont des microanalyses par sonde électronique ou par microspectroscopie Raman).

VI.3.1. Etude des différents stades de la dissolution du matériau

Les observations par MEB réalisées sur un échantillon fritté de β -PDTU altéré durant 2 mois dans HNO_3 10^{-1}M à 90°C révèlent, comme attendu, des modifications importantes de la surface du solide par rapport aux solides sains (chapitre IV.6., Figure 42). Les différents clichés présentés sur la Figure 70 ont été corrélés aux différents stades de la dissolution du matériau.

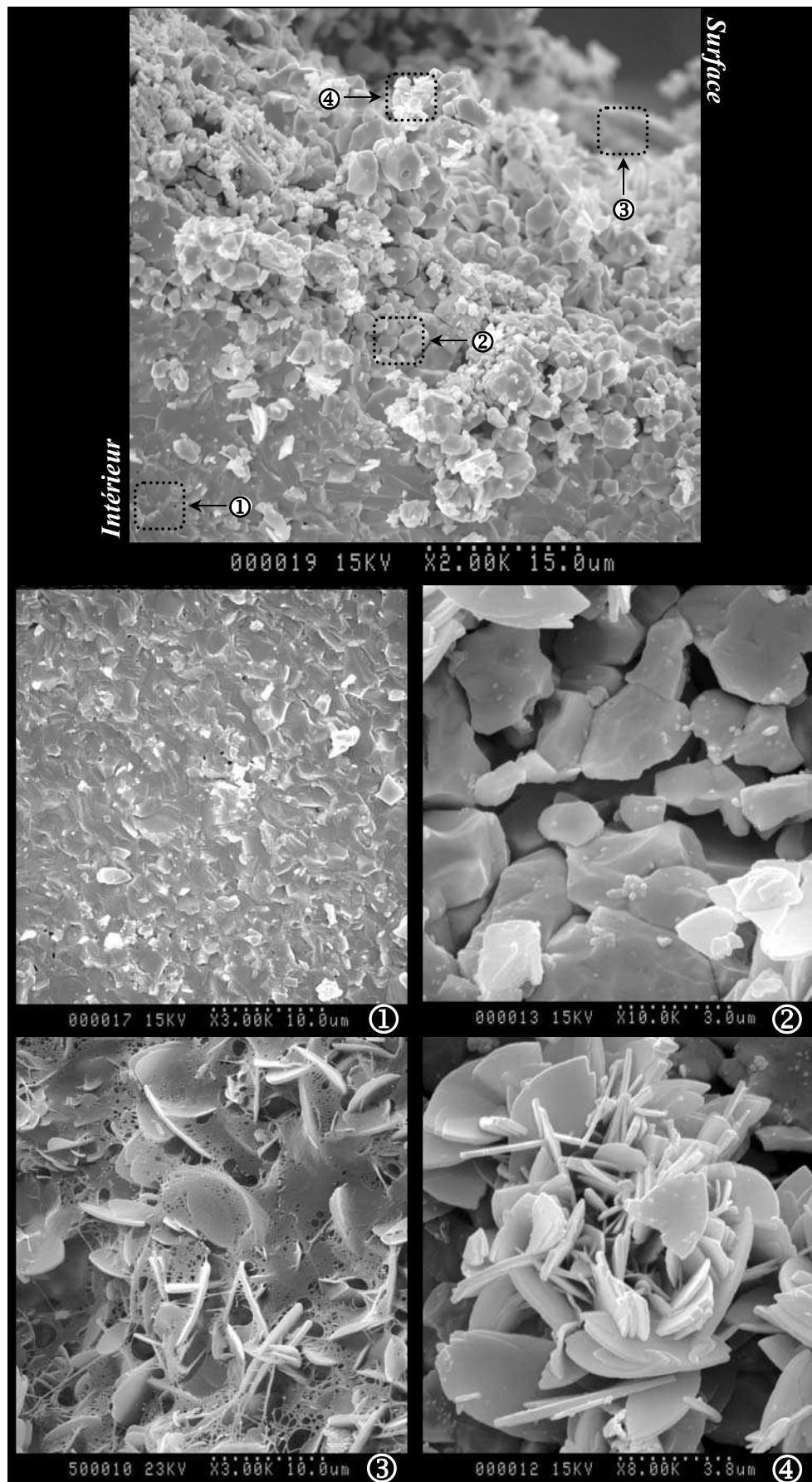


Figure 70. Observations par MEB de 4 zones particulières d'un même échantillon fritté de β -PDTU ($x = 1,6$) altéré (HNO_3 10^{-1}M , $\theta = 90^\circ\text{C}$, $t = 2$ mois) illustrant les différents stades de la dissolution du matériau.

Quatre zones distinctes peuvent être mises en évidence lors de l'observation du matériau altéré. L'intérieur de l'échantillon (①) ne subit aucune modification significative, traduisant ainsi l'absence d'attaque chimique au cœur du matériau. La face de rupture révèle un excellent état de densification (comme cela a été reporté dans le chapitre IV.6.) tandis qu'aucune porosité supplémentaire consécutive à la dissolution du solide n'est détectée. De plus, comme cela était prévisible, la composition chimique de cette zone de l'échantillon n'est pas modifiée lors de la dissolution puisque les pourcentages massiques élémentaires et les rapports molaires déterminés par MASE sont cohérents avec ceux attendus pour le matériau non altéré (Tableau 46).

En revanche, l'altération est nettement visible à la surface de l'échantillon. Celle-ci se produit préférentiellement au niveau des joints de grains (②) qui constituent des zones plus fragiles que le grain lui-même. Ce phénomène conduit à un "déchaussement" des grains sur une épaisseur comprise entre 10 et 15 μm . Toutefois, celui-ci n'est pas accompagné d'une augmentation significative de la surface spécifique du solide (laquelle pourrait entraîner une accélération de la dissolution). La composition chimique de la surface de l'échantillon reste quasiment identique à celle du solide sain ainsi qu'à celle déterminée à l'intérieur du matériau. Dans cette seconde zone, aucun appauvrissement en thorium ou en uranium n'est observé par rapport au solide non altéré. Le léger défaut en uranium tétravalent constaté par rapport aux valeurs calculées a déjà été commenté et correspond en fait à la présence d'uranyle dans la solution initiale et/ou à l'oxydation d'une fraction de l'uranium tétravalent lors du processus de précipitation du PHPTUH. Sur la base de ces observations et de ces analyses, il paraît donc peu probable que le thorium et l'uranium soient relâchés de manière différente dans le lixiviat. Ce point laisse penser à une dissolution stœchiométrique du solide ce qui est en bon accord avec les résultats déjà reportés selon lesquels la dissolution apparaît congruente (donc stœchiométrique) à $\text{pH} = 1$ et pour de courtes durées de lixiviation.

Tableau 46. Résultats de MASE pour les différentes zones d'un fritté altéré de β -PDTU ($x = 1,6$) reportées sur la Figure 70 (HNO_3 10^{-1}M , $\theta = 90^\circ\text{C}$, $t = 2$ mois).

	Th (% _{mas.})	U (% _{mas.})	P (% _{mas.})	(U+Th)/PO ₄	U/(U+Th)
$\beta\text{-Th}_{2,4}\text{U}_{1,6}\text{P}_6\text{O}_{23}$ (calc.)	37,3	25,5	12,5	0,67	0,40
Composé non lixivié	$39,1 \pm 0,8$	$22,8 \pm 0,8$	$12,9 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$
Intérieur (①)	$39,6 \pm 0,2$	$22,6 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$
Surface (②)	$40,6 \pm 0,7$	$21,8 \pm 0,6$	$12,6 \pm 0,1$	$0,66 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$
PHPTH (calc.)	60,4	0	12,1	0,67	0
Précipité (④)	$62,2 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,7$	$12,3 \pm 0,2$	$0,69 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$

La précipitation sélective du thorium par rapport à l'uranium, déjà supposée dans le chapitre précédent, intervient donc dans un second temps au sein de la couche d'altération.

En effet, comme cela est clairement observé à la surface de l'échantillon (③), une fine pellicule de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur recouvre la surface de l'échantillon. Celle-ci paraît amorphe et présente une morphologie filaire, semblable à une "toile d'araignée", qui rappelle le dessèchement d'une phase gélatineuse (laquelle pourrait se produire lors de la mise sous vide des échantillons préalablement à leur observation par MEB). D'une manière générale, cette phase paraît très instable sous vide ou sous faisceau électronique ce qui rend sa caractérisation très délicate (par exemple par MASE, MEB ou MET). Enfin, des cristaux de PHPTH parfaitement définis (④), ont été mis en évidence au sein du gel et à la surface de l'échantillon altéré. Ces cristaux, d'une taille comprise entre 2 et 8 μm , présentent une forme ovoïdale et participent à la formation d'agrégats semblables à des "roses des sables" ce qui n'est pas sans rappeler la morphologie déjà décrite pour le PHPTH préparé par précipitation en système clos (paragraphe III.1.5). Comme cela était attendu d'après les résultats de lixiviation déjà reportés, la fraction d'uranium présent au sein des cristaux de PHPTH demeure très faible : le rapport molaire $\text{U}/(\text{U}+\text{Th})$ atteint 0,02 alors qu'il est voisin de 0,36 dans le solide sain et dans les grains altérés à la surface de l'échantillon. Ces analyses viennent à l'appui des différences constatées entre les concentrations de thorium et d'uranium dans le lixiviat (l'uranium étant relâché de manière préférentielle). Par ailleurs, l'observation de la surface d'échantillons altérés pour plusieurs durées de lixiviation (Figure 71) semble indiquer que la formation du précipité cristallisé au sein du gel amorphe conduit à sa disparition progressive. Dans un premier temps, le précipité de PHPTH recouvre partiellement le solide altéré, puis, pour des durées d'altération plus longues (parfois supérieures à un an), un recouvrement total de la surface de l'échantillon par la phase néoformée est observé. De plus, la micrographie en mode BSE présentée sur la Figure 71d montre que la précipitation n'a pas uniquement lieu à la surface du solide mais aussi dans toutes les zones accessibles à la solution, notamment au sein de fissures éventuelles. Ces dernières ne constituent donc pas, *a priori*, des zones particulièrement fragiles vis-à-vis de l'altération puisqu'elles sont protégées, dans un premier temps, par la pellicule gélatineuse précédemment décrite, puis, dans un second temps, par la précipitation du PHPTH, au même titre que la surface de l'échantillon.

Dans ces conditions, le thorium et l'uranium présentent des comportements fondamentalement différents, lesquels traduisent leur différence de degré d'oxydation au sein de la pellicule d'altération. En effet, dans l'hypothèse de la formation très probable de cristaux de PHPTH au sein même de cette pellicule, l'uranium tétravalent devrait précipiter simultanément au thorium comme en témoigne la formation de solutions solides de PHPTUH précédemment décrite (chapitre III.4.). En revanche, dans le cas d'une oxydation de l'uranium (IV) en uranyle au sein de cette pellicule d'altération, cet élément serait précipité sous forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ déjà mis en évidence lors de la dissolution d'échantillons pulvérulents de β -PDTU en milieu oxydant [12,17].

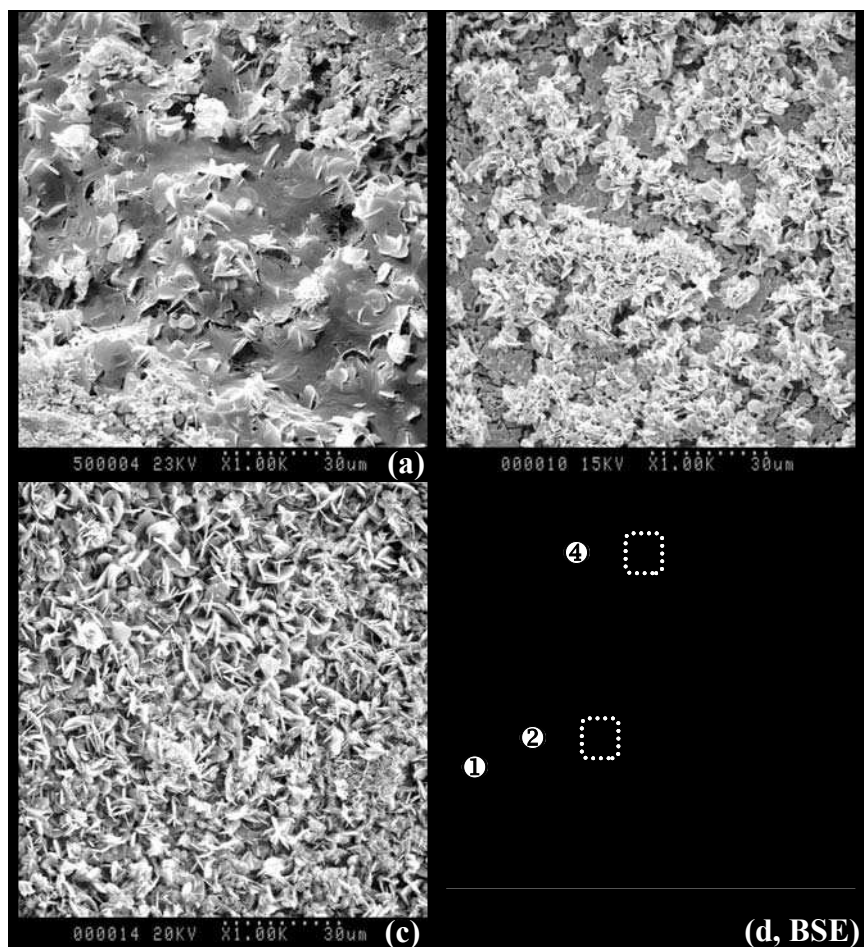


Figure 71. Observations de la surface d'un échantillon fritté de β -PDTU ($x = 1,6$) pour trois stades différents d'altération dans HNO_3 0,1M à 90°C (a-c) et micrographie BSE d'une fissure (d). Les cristaux précipités correspondent au PHPTH. Les zones ①, ② et ④ correspondent à celles définies sur la Figure 70.

Dans les conditions de l'expérience ($\text{pH} = 1$, $\theta = 90^\circ\text{C}$), la concentration totale en ions phosphate s'établit à environ $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (paragraphe suivant : Tableau 48) ce qui correspond à une concentration d'ions phosphate libres d'environ $4,5 \cdot 10^{-23}\text{M}$. Sachant que la concentration totale en uranium est voisine de $7 \cdot 10^{-5}\text{M}$, le produit de concentrations $Q_s = [\text{UO}_2^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$ atteint $6,9 \cdot 10^{-58}$ (soit $\text{p}Q_s = 57,2$), valeur inférieure au produit de solubilité du phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{p}K_s = 55,2 \pm 0,8$). Dans de telles conditions expérimentales ($Q_s < K_s$), l'uranium (IV) ne précipite donc pas. En revanche, cette précipitation a été observée dans le cas d'échantillons pulvérulents (de réactivité plus forte donc conduisant à des concentrations plus élevées dans le lixiviat) ou sur certains échantillons frittés plus solubles (cas, par exemple, de certains matériaux composites β -PDTU/ GdPO_4), ou enfin en considérant des durées de lixiviation plus importantes. Par ailleurs, la présence d'uranyle au sein de la pellicule d'altération a été confirmée par une étude multispectroscopique combinant la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [29]. Lors de ces expériences, les résultats obtenus pour des échantillons de β -PDTU altérés et pour du PHPTH dopé avec de

l'uranyle ont été comparés. L'étude par SLRT révèle que les temps de vie de fluorescence de l'uranyle sont similaires dans les deux types d'échantillons (voisins de 80 et 300 μ s), indiquant ainsi que l'ion étudié possède un environnement similaire dans les deux cas [30]. Les résultats de l'étude par XPS se sont avérés en bon accord avec ces conclusions puisque, pour chaque échantillon lixivié, les énergies de liaison déterminées pour les électrons des orbitales $U4f_{7/2}$ et $Th4f_{7/2}$ concordent avec celles mesurées pour le PHPTH dopé avec de l'uranium (VI) (respectivement égales à 381,7 eV et à 334,9 eV). Ainsi, tous ces résultats confirment la présence d'une couche d'altération, composée, entre autres, de PHPTH, au sein de laquelle est présent l'ion uranyle.

L'ensemble des conclusions formulées à l'issue des observations par MEB et des résultats de MASE a été validé à travers une caractérisation par microspectroscopie Raman (Figure 72). Plusieurs zones de la surface du solide ont été étudiées. Le spectre enregistré sur la zone altérée comprenant le gel et la phase cristalline précipitée est présenté sur la Figure 72a. Toutes les bandes caractéristiques du PHPTH sont ici observées (Tableau 47), notamment la large bande vers 900-950 cm^{-1} associée à la vibration de déformation hors du plan de la liaison P-O-(H) ($\delta_{hp}(P-O-(H))$). Par ailleurs, un fond continu est observé dans le cas de l'échantillon lixivié. Ce phénomène, caractéristique d'une phase amorphe, peut être associé au gel coexistant avec les cristaux de PHPTH. Aucune des raies correspondant au β -PDTU résiduel n'est observée sur ce spectre, attestant du recouvrement total de la zone analysée par le PHPTH et/ou la phase gélatineuse. Il en est de même de la bande $\nu_1(U=O)$ caractéristique de l'ion moléculaire UO_2^{2+} , généralement de très forte intensité et observée entre 850 et 880 cm^{-1} [31], ce qui indique qu'il n'y a que très peu d'uranyle au sein de la phase altérée.

L'examen de la surface altérée non recouverte de phase néoformée (Figure 72b) conduit, comme attendu, à un spectre Raman caractéristique d'une solution solide de β -PDTU. Toutes les bandes observées pour le solide pur sont présentes sur le spectre et aucune bande supplémentaire n'a été détectée (Tableau 47). Par ailleurs, l'absence de bande aux environs de 850-870 cm^{-1} indique que l'uranium présent à la surface de l'échantillon est tétravalent [31]. L'oxydation en ion moléculaire uranyle observée durant le processus de dissolution n'a donc pas lieu directement à la surface du solide mais lors du passage de l'uranium dans la pellicule amorphe voire en solution. Ce mécanisme, qui devra être vérifié par des études complémentaires, permet aussi d'expliquer la faible influence de la présence d'un milieu oxydant vis-à-vis de l'uranium (IV) (par exemple nitrique) sur la valeur de $R_L(U)$. En effet, d'après l'hypothèse formulée précédemment, l'oxydation de l'uranium tétravalent en uranyle interviendrait après son départ du solide et ne serait oxydé que dans un second temps au sein de la phase gélatineuse, mais avant la formation du PHPTH.

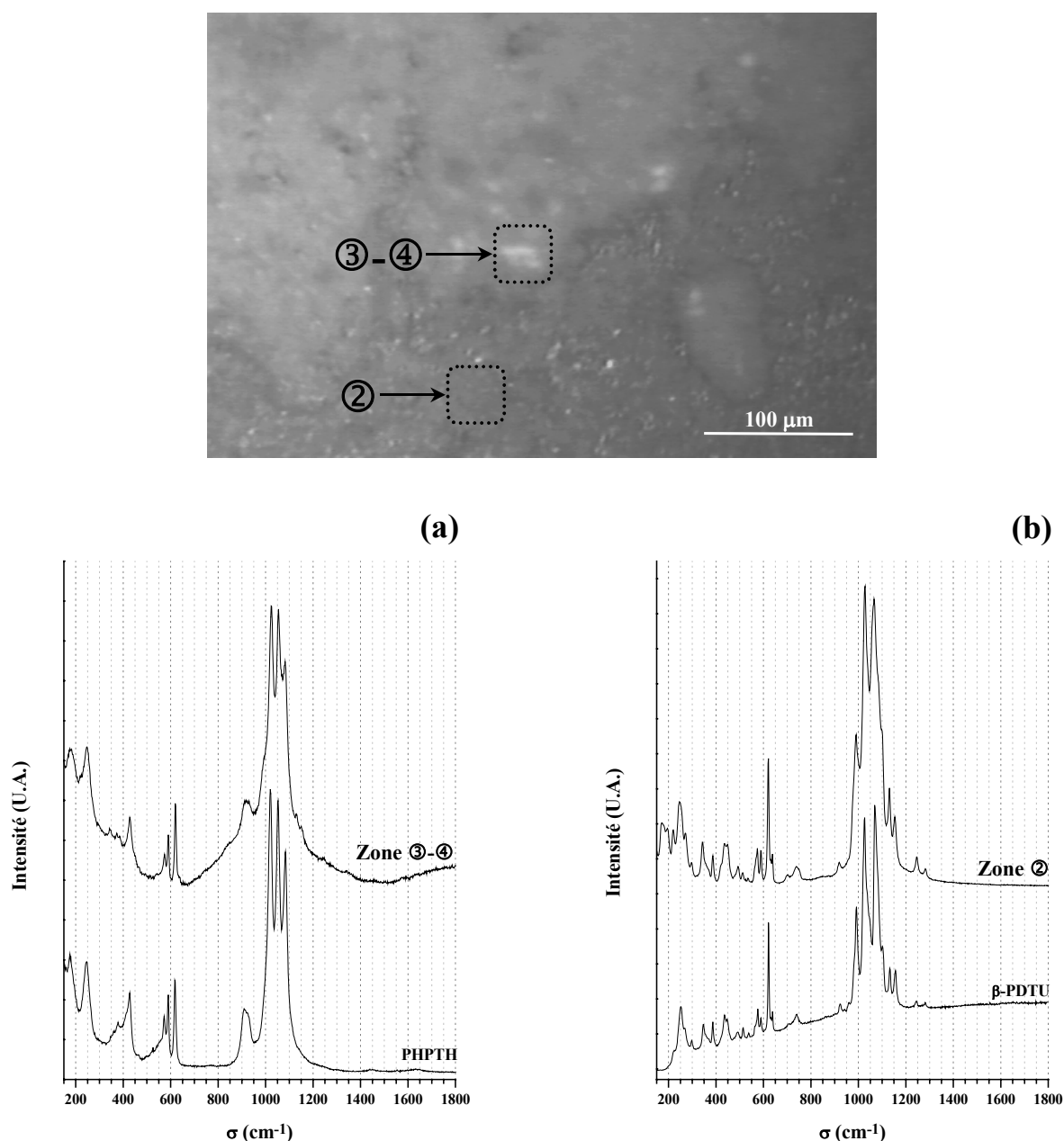


Figure 72. Caractérisation par microspectroscopie Raman d'un échantillon altéré de β -PDTU ($x = 1,6$) (HNO_3 10^{-1}M , $\theta = 90^\circ\text{C}$, $t = 2$ mois) : comparaison du spectre enregistré pour la zone ③-④ à celui du PHPTH (a) et du spectre enregistré pour la zone ② avec celui du β -PDTU non altéré (b). Les zones ②, ③ et ④ correspondent à celles définies sur la Figure 70.

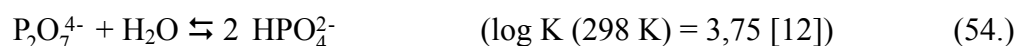
Tableau 47. Attribution des bandes observées (exprimées en cm^{-1}) sur les spectres Raman d'un échantillon de β -PDTU ($x = 1,6$) altéré (HNO_3 10^{-1}M , $\theta = 90^\circ\text{C}$, $t = 2$ mois) et comparaison à celles obtenues pour le β -PDTU non altéré et le PHPTH.

	δ_s (P-O)	δ_{as} (P-O)	ν_s (P-O-P)	ν_{as} (P-O-P)	ν_s (P-O)	δ_{hp} (P-O-(H))	ν_{as} (P-O)	δ_{dp} (P-O-(H))
β -PDTU	346-448	490-638	706, 737	924, 942	960	---	992-1156	---
Zone ②	344-449	492-638	703, 739	919	N.O.	---	990-1154	---
PHPTH	362-427	572-618	---	---	957, 1000	910, 935	1025-1140	1251
Zone ③-④	372-428	574-619	---	---	990	912	1023-1150	1250

L'observation par MEB d'échantillons altérés a permis de confirmer la précipitation de PHPTH à la surface du solide à saturation du lixiviat. D'après les analyses effectuées (MASE, microanalyses par spectrométrie Raman), le mécanisme d'altération des solides de β -PDTU semble se dérouler en plusieurs étapes, schématisées sur la Figure 73.

Lors de la mise en contact du solide et de la solution lixiviante, les protons et/ou les divers ions complexants présents dans la solution provoquent le début de l'altération à la surface de l'échantillon (①). Celle-ci a lieu préférentiellement au sein des joints de grains qui constituent des zones plus solubles que le matériau lui-même et entraîne le passage en solution des espèces constituant le solide (Th^{4+} , U^{4+} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). La dissolution préférentielle des joints de grains provoque alors un "déchaussement" des grains à la surface de l'échantillon sur une épaisseur comprise entre 10 et 15 μm environ (②) sans que la surface BET n'en soit significativement modifiée. Il en est de même de la composition chimique qui demeure voisine de celles du "cœur" de l'échantillon et du solide non altéré.

Lors de leur passage en solution, les entités diphosphate se transforment en ions hydrogénophosphate selon la réaction :



Cette transformation provoque la formation d'une fine pellicule gélativeuse de quelques centaines de nanomètres à la surface du solide altéré (③). En effet, l'acidité du milieu et la concentration en thorium dans le lixiviat correspondent aux conditions de formation d'un gel opaque de phosphate de thorium reportées dans la littérature [32]. L'existence de phénomènes de diffusion des ions au sein de cette pellicule d'altération peut être associée à la diminution de la vitesse de dissolution observée lors de l'étude cinétique déjà exposée. Deux comportements distincts sont observés au sein du gel pour le thorium et l'uranium. Le passage en solution du thorium est fortement ralenti, voire stoppé, par sa précipitation sous forme de PHPTH (④). Ce dernier apparaît parfaitement cristallisé et son spectre Raman présente toutes les bandes caractéristiques du composé préparé par sursaturation, notamment la large bande associée à la vibration $\delta_{\text{hp}}(\text{P-O-(H)})$ située vers 920 cm^{-1} . En revanche, l'uranium (IV), oxydé en uranyle, est relâché préférentiellement dans le lixiviat. Dans un premier temps, les concentrations d'ions uranyle et de phosphate libres en solution sont insuffisantes pour conduire à la précipitation du phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans nos conditions expérimentales.

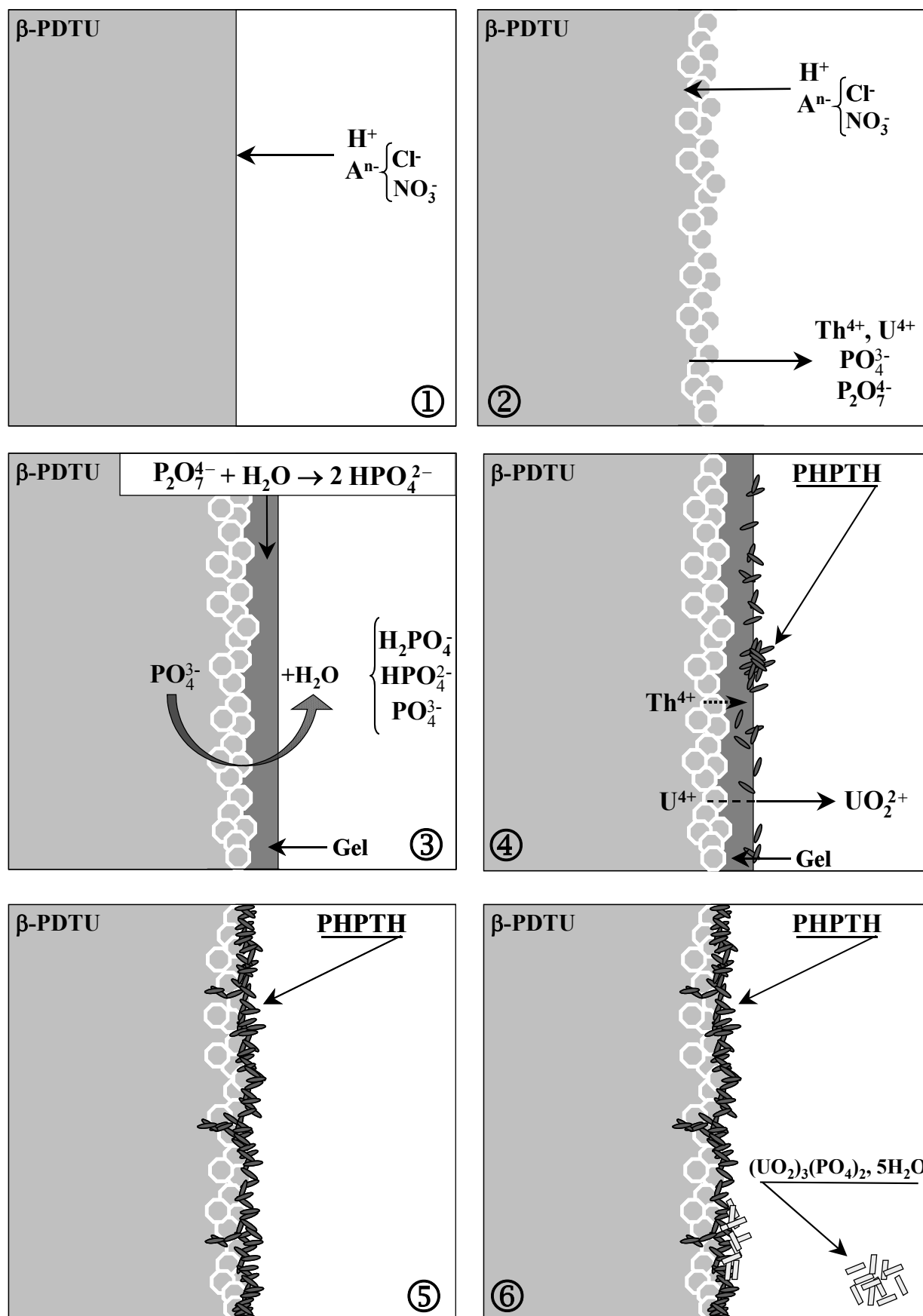
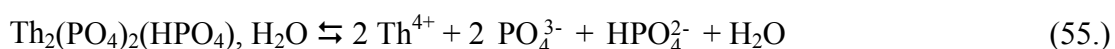


Figure 73. Proposition de schéma récapitulatif du mécanisme de dissolution des échantillons frittés de β -PDTU.

En revanche, les concentrations d'ions thorium et phosphate libres sont suffisantes pour conduire à la formation du PHPTH, entraînant la cristallisation de cette phase au sein de la phase gélativeuse. On assiste alors à la transformation progressive de la pellicule amorphe en précipité cristallisé de PHPTH qui conduit à une diminution de la valeur de $R_L(U)$, probablement en raison de phénomènes diffusifs. A terme, celui-ci recouvre totalement la surface de l'échantillon (⑤). Par la suite, la précipitation du phosphate d'uranyle est observée en solution pour des durées de lixiviation beaucoup plus importantes (⑥).

VI.3.2. Calcul du produit de solubilité

Les diverses expériences de caractérisation menées à la surface du solide altéré ayant permis de confirmer avec certitude la précipitation de PHPTH, le calcul de son produit de solubilité a été entrepris à partir des résultats obtenus lors des tests de lixiviation des échantillons frittés de β -PDTU, pour lesquels la précipitation du PHPTH avait été mise en évidence, ainsi qu'à travers des expériences de dissolution du PHPTH et de solutions solides de PHPTUH (entreprises dans HNO_3 10^{-1}M , $\theta = 90^\circ\text{C}$). Lorsque la saturation du lixiviat est atteinte, le produit de solubilité du PHPTH à force ionique nulle $K_{S,0}^\circ$ s'identifie à la constante de l'équilibre suivant :



L'eau jouant le rôle de solvant, il vient :

$$K_{S,0}^\circ = [\text{Th}^{4+}]^2 [\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{HPO}_4^{2-}] \times (\gamma_{\text{Th}^{4+}})^2 (\gamma_{\text{PO}_4^{3-}})^2 (\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}) \quad (56.)$$

où $\gamma_{\text{Th}^{4+}}$, $\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$ et $\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}$ représentent respectivement les coefficients d'activité des espèces Th^{4+} , PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} en solution. Les différentes méthodes permettant le calcul des coefficients d'activité, ainsi que leur domaine de validité, sont présentées dans l'annexe A7. Lors de ce travail, le calcul des coefficients d'activité des espèces ioniques en solution a été effectué selon la méthode de Davies, celle-ci demeurant valable pour des milieux de force ionique allant jusqu'à $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$.

La détermination des concentrations nécessaires pour mener à bien le calcul de $K_{S,0}^\circ$ a été effectuée à partir de la concentration totale en thorium dans la solution mesurée par ICP-MS, cette technique analytique ne permettant pas la détermination des concentrations en phosphore dans le lixiviat. A la vue de la stœchiométrie du solide initial (identique à celle du solide précipité) et du caractère stœchiométrique de la dissolution dans tous les milieux retenus pour cette étude, la concentration en ions phosphate a donc été considérée comme étant dans un rapport 3/2 avec celle du thorium total. Par la suite, la détermination des

concentrations des espèces $[\text{Th}^{4+}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ et $[\text{HPO}_4^{2-}]$ a été réalisée en tenant compte de la spéciation des ions thorium et des ions phosphate dans la solution à $\text{pH} = 1$. Le calcul a été effectué au moyen du logiciel CHESS [33] en considérant les constantes de complexation reportées dans l'annexe A8. Les valeurs du produit de solubilité, déterminées à 90°C au cours de ce travail, ainsi que celles obtenues à 25°C lors de précédentes études [12], sont reportées dans le Tableau 48. Afin de permettre la comparaison entre les valeurs obtenues pour les deux températures, les coefficients d'activité à 25°C ont été calculés selon le modèle de Davies. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux déterminés à l'aide de la théorie des interactions spécifiques lors de l'étude précédente [12].

Tableau 48. Détermination du produit de solubilité de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O .

Milieu	Temp. (K)	C_{Th} (M)	$[\text{Th}^{4+}]$ (M)	C_{PO_4} (M)	$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (M)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (M)	$\log (K_{\text{S},0}^\circ)^a$
$\text{HCl } 10^{-1}\text{M}^b$	363	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-13}$	$2,18 \cdot 10^{-23}$	- 71,91
$\text{HNO}_3 \ 10^{-1}\text{M}^b$	363	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$9,65 \cdot 10^{-13}$	$2,30 \cdot 10^{-23}$	- 71,78
$\text{HNO}_3 \ 10^{-1}\text{M}^c$	363	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$7,46 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-13}$	$9,89 \cdot 10^{-24}$	- 73,61
$\text{HNO}_3 \ 10^{-1}\text{M}^d$	363	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$6,69 \cdot 10^{-13}$	$1,61 \cdot 10^{-23}$	- 72,57
Valeur moyenne :		$\text{Log } K_{\text{S},0}^\circ (363 \text{ K}) = -72,7 \pm 0,9$					
$\text{HNO}_3 \ 10^{-1}\text{M}$	298	$7,30 \cdot 10^{-5}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-12}$	$1,30 \cdot 10^{-22}$	- 68,11
$\text{HNO}_3 \ 10^{-2}\text{M}$	298	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$5,63 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-20}$	- 66,60
$\text{HNO}_3 \ 10^{-3}\text{M}$	298	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-11}$	$1,22 \cdot 10^{-19}$	- 66,28
$\text{HNO}_3 \ 10^{-4}\text{M}$	298	$4,00 \cdot 10^{-7}$	$9,03 \cdot 10^{-8}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	$2,25 \cdot 10^{-18}$	- 64,99
$\text{HClO}_4 \ 10^{-3}\text{M}^c$	298	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,64 \cdot 10^{-19}$	- 66,15
Valeur moyenne :		$\text{Log } K_{\text{S},0}^\circ (298 \text{ K}) = -66,4 \pm 1,1$					

^a Incertitude finale associée à la valeur de $K_{\text{S},0}^\circ$: 5 %

^b Mesures effectuées lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU ($x = 1,2$)

^c Mesures effectuées lors de la dissolution de PHPTH

^d Mesures effectuées lors de la dissolution d'une solution solide de PHPTUH ($x = 1,2$)

Les expériences de lixiviation des échantillons frittés de β -PDTU ($\text{pH} = 1$, $\theta = 90^\circ\text{C}$) conduisent à une valeur moyenne de $\log K_{\text{S},0}^\circ$ voisine de $-71,8 \pm 0,2$ pouvant être corrélée aux résultats obtenus lors de la dissolution du PHPTH et du PHPTUH ($\log K_{\text{S},0}^\circ = -73,1 \pm 0,5$). La légère différence constatée peut être liée aux difficultés rencontrées lors de la mesure des concentrations de thorium en solution dans le cas de la dissolution des frittés de β -PDTU. En effet, la présence d'uranium (VI) en concentration nettement plus importante que le thorium contraint à procéder à une dilution importante des lixiviats, entraînant ainsi une incertitude plus forte sur la concentration totale en thorium. De plus, l'écart observé peut aussi provenir de différences dans la cristallinité du PHPTH précipité selon les conditions expérimentales

étudiées. Toutefois, l'ensemble des résultats obtenus conduit à une valeur ($\log K_{S,0}^{\circ} = -72,7 \pm 0,9$) qui confirme la très faible solubilité de ce précipité. Par ailleurs, la comparaison de cette valeur avec celle obtenue à 25°C ($\log K_{S,0}^{\circ} = -66,4 \pm 1,1$) [12] permet d'accéder à l'enthalpie de précipitation du PHPTH d'après la relation de Van't Hoff. D'après les résultats obtenus, celle-ci s'établit à environ -200 kJ.mol^{-1} . Cette valeur constitue un premier résultat : la dissolution du PHPTH et des solutions solides de PHPTUH doit maintenant être mise en œuvre à plusieurs autres températures de manière à accéder, par exemple, aux valeurs des paramètres A, B, et C dans une expression du type : $\log K_{S,0}^{\circ} = A + BT + C/T$.

L'étude menée afin d'établir les diverses étapes de la dissolution des solutions solides de β -PDTU à saturation du lixiviat a permis de confirmer la précipitation de PHPTH à la surface des échantillons. Cette phase revêt une double importance lors de la dissolution puisqu'elle contrôle la solubilité des ions thorium et phosphate en solution et que sa présence ralentit significativement le passage des radioéléments du solide vers la solution.

Dans un premier temps, l'observation par MEB d'échantillons lixiviés a montré que les joints de grains constituaient une zone d'attaque préférentielle du solide conduisant initialement à un déchaussement des grains sur une épaisseur d'environ 10 μm . Le passage des éléments dans le lixiviat a alors lieu de manière congruente, la composition du solide n'étant pas modifiée d'après les résultats de MASE. De plus, lors de leur passage en solution, les ions diphosphate se transforment en ions hydrogénophosphate, entraînant ainsi la formation d'une pellicule gélatineuse et amorphe de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. La présence de cette couche est à l'origine du ralentissement de la dissolution observé lors de l'étude cinétique, probablement en raison de phénomènes de diffusion.

Selon le cation tétravalent considéré, deux comportements distincts sont constatés au sein du gel. L'uranium (IV), oxydé en uranyle, est relâché préférentiellement dans le lixiviat tandis que le thorium précipite sous forme de PHPTH. Lors des expériences de MASE, les pourcentages massiques ainsi que les rapports molaires sont en bon accord avec ceux attendus d'après la formule chimique établie au paragraphe III.1 tandis que toutes les bandes caractéristiques du composé, notamment celle associée à la vibration $\delta_{\text{hp}}(\text{P-O-(H)})$ sont observées sur le spectre Raman.

Enfin, le produit de solubilité du PHPTH a été évalué au moyen d'expériences de dissolution de ce solide ainsi que de solutions solides de PHPTUH. A 90°C, une valeur moyenne de $\text{Log } K_{S,0}^{\circ} (363 \text{ K}) = -72,7 \pm 0,9$ a été obtenue tandis qu'une valeur $\text{Log } K_{S,0}^{\circ} (298 \text{ K}) = -66,4 \pm 1,1$ avait été déterminée lors d'études précédentes. Sur la base de ces résultats, l'enthalpie de précipitation du PHPTH a été évaluée à environ -200 kJ.mol^{-1} .

VI.4. Application aux matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite

L'étude consacrée à la dissolution des solutions solides de β -PDTU a permis, d'une part, de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de dissolution et, d'autre part, d'identifier les phases néoformées lors de la saturation du lixiviat conduisant ainsi à la mise en évidence de plusieurs étapes successives du mécanisme global de dissolution. Ce protocole expérimental a donc été appliqué aux matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite. En effet, il apparaît nécessaire de comparer la durabilité chimique du solide biphasé à celles des deux matrices déjà étudiées séparément et d'identifier les éventuelles phases néoformées contrôlant la solubilité des ions en solution.

VI.4.1. Aspect cinétique

Des études préliminaires concernant la résistance de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite à l'altération par des solutions aqueuses ont été menées au cours de ce travail. Pour cela, un protocole expérimental identique à celui employé lors des tests de lixiviation du β -PDTU a été appliqué afin d'évaluer l'influence de la température et de la concentration en protons du milieu sur la dissolution du matériau. Néanmoins, seuls des tests en conditions "statiques" ont été entrepris sur ces échantillons frittés.

Le comportement du β -PDTU ne paraît pas modifié au sein du matériau composite : les deux éléments étudiés pour cette phase (uranium et thorium) conservent un comportement similaire à celui décrit précédemment. Pour un pH égal à l'unité, les valeurs de $R_L(U)$ et $R_L(Th)$ sont initialement voisines, indiquant une dissolution congruente, puis diffèrent en raison de la précipitation du thorium sous forme de PHPTH. Pour des valeurs de pH plus élevées, la précipitation du thorium intervient très rapidement quels que soient le milieu et la température étudiés. D'autre part, pour toutes les conditions expérimentales étudiées, seules de faibles concentrations d'ions terres rares sont mesurées dans le lixiviat. Il semble donc que les ions lanthanides suivent un comportement voisin de celui du thorium et précipitent rapidement sous forme de phase néoformée (Figure 74). Dans ces conditions, la dissolution des matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite peut être considérée comme systématiquement incongruente.

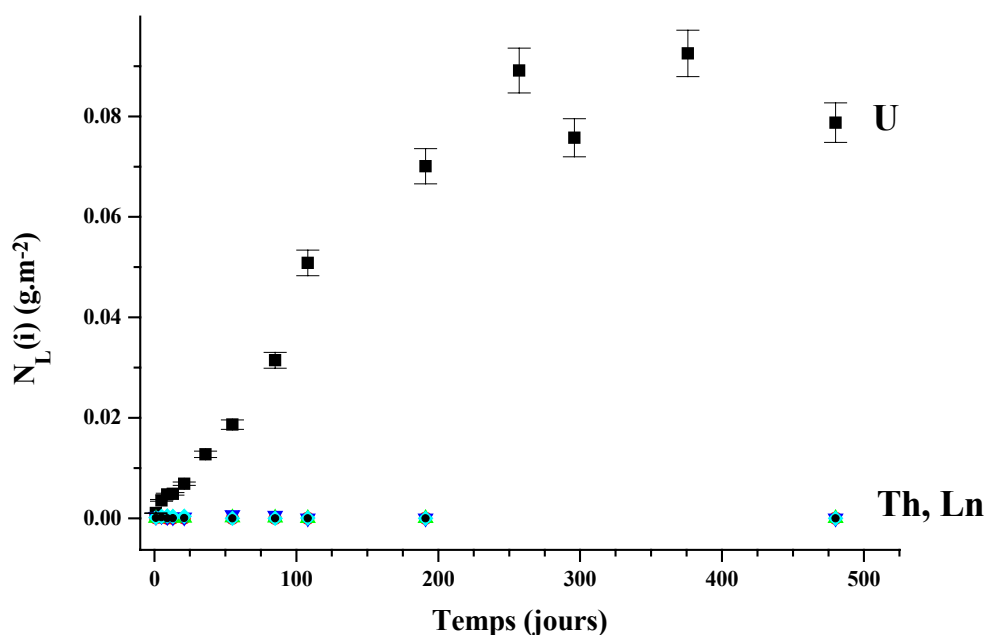


Figure 74. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ (●), $N_L(U)$ (■) et $N_L(Ln)$ (◆: La, ▼: Nd, ▲: Gd) lors de la dissolution d'un échantillon fritté $[Th_{2,4}U_{1,6}P_6O_{23}]/[La_{0,8}Gd_{0,1}Nd_{0,1}PO_4]_4$ (HNO_3 $10^{-1}M$, $\theta = 90^\circ C$).

De même, les taux de lixiviation normalisés des matériaux composites, déterminés à partir de la perte de masse en uranium, apparaissent cohérents avec ceux des solutions solides de β -PDTU. Les valeurs obtenues à pH = 1 pour plusieurs températures sont reportées dans le Tableau 49. Entre 25 et 120°C, la valeur de $R_L(U)$ est comprise entre $(8,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ce qui est sensiblement identique aux valeurs déterminées pour les solutions solides de β -PDTU (respectivement $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Sur la base de ces résultats, l'énergie d'activation de la réaction de dissolution s'établit à $48 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Bien que comportant une incertitude importante, cette valeur demeure cohérente avec celles déterminées pour le β -PDT et les solutions solides associées ainsi que pour la monazite [34], et est en accord avec le type de mécanisme de dissolution proposé. Il apparaît en revanche délicat de déterminer des taux de lixiviation normalisés à partir des pertes de masse en ions lanthanides du fait de leur précipitation rapide au sein de phases néoformées. Il n'a donc pas été possible de comparer la vitesse de dissolution de la monazite au sein du matériau composite aux valeurs reportées dans la littérature. Toutefois, la précipitation rapide des ions terres rares sous forme de phase phosphatée a été précédemment observée dans des conditions expérimentales proches de celles étudiées au cours de ce travail [35,36]. Dans nos conditions expérimentales (HNO_3 $10^{-1}M$, $\theta = 90^\circ C$), la concentration totale en ions phosphate s'établit à environ $2,5 \cdot 10^{-5}M$ ce qui correspond à une concentration voisine de $4,5 \cdot 10^{-23}M$ en ions PO_4^{3-} . A l'équilibre, la concentration totale en ions lanthanides dans le lixiviat étant d'environ $9 \cdot 10^{-6}M$, le produit de solubilité $K_S = [Ln^{3+}][PO_4^{3-}]$ atteint $4,1 \cdot 10^{-28}$ soit $pK_S = 27,4$. Cette

valeur est en bon accord avec celle reportée par Oelkers *et al.* dans le cas du phosphate de néodyme ($pK_S = 27,7$) [36]. Les bonnes propriétés de rétention des actinides d'ores et déjà mises en évidence pour le β -PDT et les monazites semblent donc être conservées au sein du matériau composite. Comme cela a été observé lors de la précipitation des phosphates d'ions terres rares au cours de ce travail (paragraphe V.1.1.), la nature de la phase contrôlant la solubilité des ions en solution lors de la saturation du lixiviat diffère selon le(s) ion(s) et la température considérés. Ainsi, sur la base des résultats précédemment obtenus, il apparaît que le lanthane précipite sous forme de rhabdophane à 25°C tandis que la monazite est formée au-delà de 100°C (paragraphe V.1.1.2. : Tableau 34). Le même comportement devrait donc être observé ici à saturation du lixiviat.

Tableau 49. Taux de lixiviation normalisés de matériaux composites à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $La_{0,8}Gd_{0,1}Nd_{0,1}PO_4$ déterminés dans HNO_3 $10^{-1}M$.

Température (K)	298	363	393
U	$(8,2 \pm 0,7).10^{-6}$	$(3,5 \pm 0,1).10^{-4}$	$(2,7 \pm 0,4).10^{-3}$
Th	$(1,1 \pm 0,6).10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,7).10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,8).10^{-6} *$
R_L(i) (g.m⁻².j⁻¹) La	$(1,2 \pm 0,3).10^{-7} *$	$(1,7 \pm 1,4).10^{-6} *$	---
Gd	$(7,3 \pm 0,7).10^{-7} *$	$(3,1 \pm 0,4).10^{-7} *$	N.S.
Nd	$(6,1 \pm 0,5).10^{-7} *$	N.S.	---

N.S. : valeur non significative

* Précipitation rapide de l'élément sous forme de phase néoformée

VI.4.2. Aspect thermodynamique

L'étude cinétique a montré que, comme lors de la dissolution des solutions solides de β -PDTU, la précipitation de phases néoformées à saturation du lixiviat contrôle les concentrations des ions dans la solution. Ainsi, quelles que soient les conditions expérimentales retenues, la précipitation des ions terres rares intervient rapidement tandis que celle du PHPTH a lieu pour des durées de lixiviation variables selon les valeurs de pH et de température considérées. Des observations par MEB (Figure 75) ont permis d'observer les différentes phases précipitées à la surface des échantillons frittés de matériaux composites altérés.

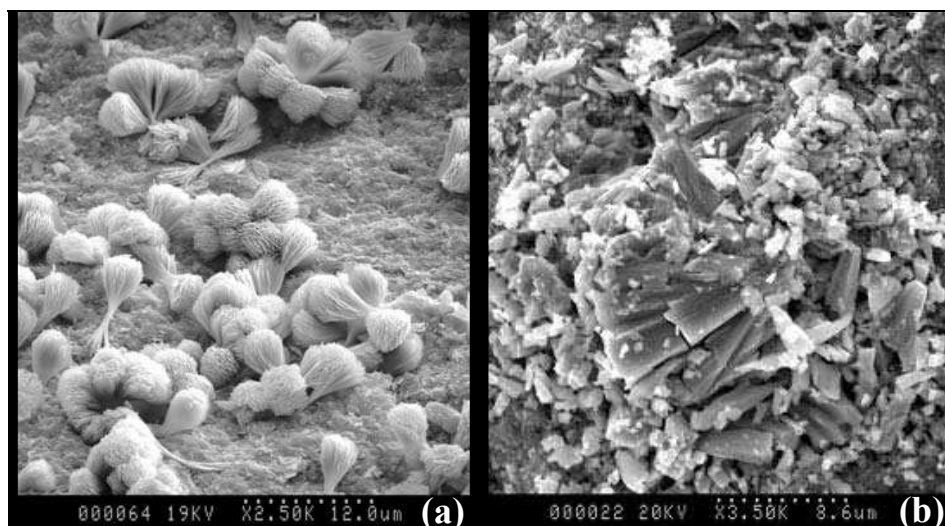


Figure 75. Observations par MEB des phases néoformées à la surface d'un échantillon de matériau composite à base de β - PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $GdPO_4$ altéré ($HNO_3 10^{-1}M$, $\theta = 90^\circ C$, $t = 3$ mois) : PHPTH (a) et rhabdophane $GdPO_4, 0,5 H_2O$ (b).

Deux morphologies distinctes sont clairement observées à la surface du matériau. La première famille de grains (Figure 75a) se présente sous la forme d'agrégats feuilletés d'une taille comprise entre 5 et 10 μm tandis que le second type de grains (Figure 75b) cristallise sous la forme de bâtonnets de 2 à 5 μm de longueur. Des analyses par spectroscopie X-EDS (Figure 76) ont permis d'attribuer ces deux morphologies respectivement au PHPTH (Figure 76a) et à la rhabdophane $GdPO_4, 0,5 H_2O$ (Figure 76b).

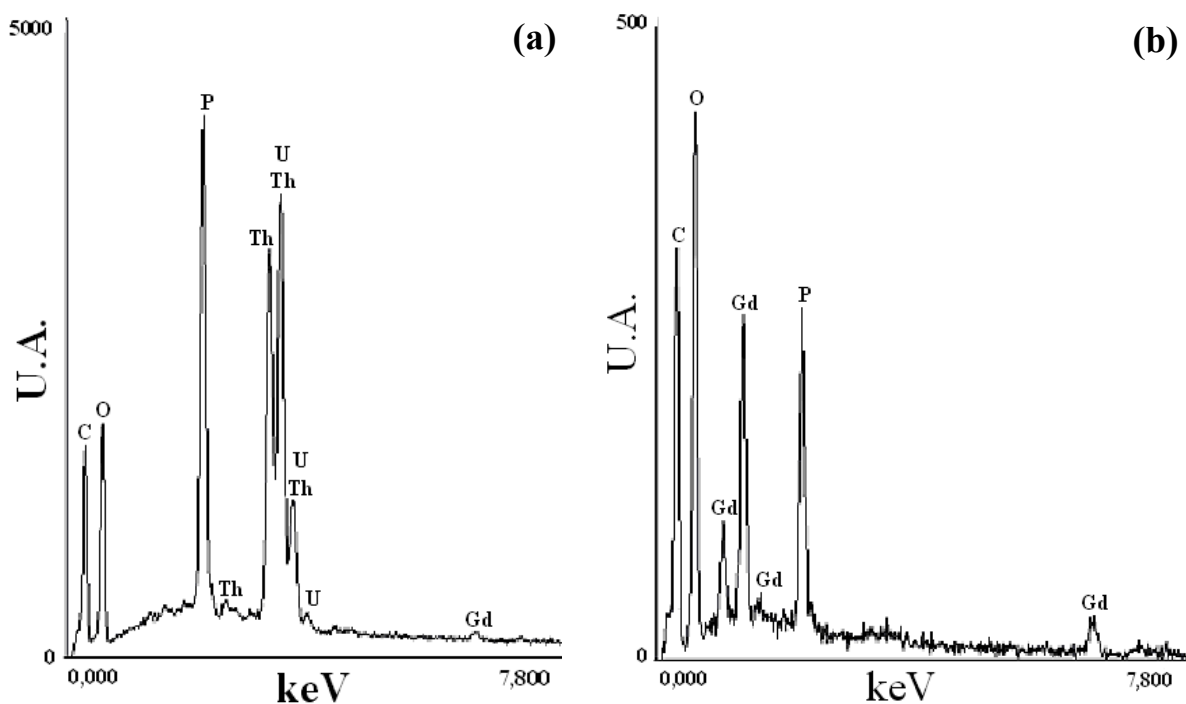


Figure 76. Analyses X-EDS des phases néoformées à saturation du lixiviat lors de la dissolution d'un échantillon fritté de matériau composite à base de β - PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $GdPO_4$ ($HNO_3 10^{-1}M$, $\theta = 90^\circ C$, $t = 3$ mois) : PHPTH (a) et rhabdophane (b). La présence de carbone est liée à la métallisation de l'échantillon.

En effet, même s'il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs permettant la détermination des rapports molaires, il apparaît nettement, à la vue des deux spectres, que les agrégats associés au PHPTH ne contiennent pas de gadolinium et qu'inversement, il n'y pas de traces de thorium et/ou d'uranium au sein des cristaux de rhabdophane. La ségrégation des cations trivalents et tétravalents observée dans les solides initiaux est donc encore effective au sein des phases néoformées ce qui peut rendre compte de la différence de comportement entre un cation trivalent (Ln^{3+}), un tétravalent (Th^{4+}) et un ion moléculaire (UO_2^{2+}). De plus, les morphologies décrites avaient été précédemment observées lors de la précipitation du précurseur des matériaux composites en système clos. Les phases précurseurs des deux solides obtenus à haute température sont donc identiques à celles contrôlant la solubilité des ions en solution à saturation du lixiviat. Néanmoins, la phase néoformée conduisant à la précipitation des ions lanthanides peut varier selon les conditions expérimentales étudiées. En effet, les résultats obtenus lors de la préparation des phosphates d'ions terres rares ont montré que trois phases distinctes étaient formées selon la température et le rayon ionique moyen de l'ion terre rare considéré : la monazite, la rhabdophane et le xénotime. Chacune d'entre elles possédant des caractéristiques différentes en terme de solubilité, le contrôle de la concentration des ions terres rares en solution s'en trouvera modifié. Il apparaît donc capital d'identifier précisément la phase néoformée lors de la saturation du lixiviat pour chaque ion lanthanide de manière à appréhender convenablement le comportement de la monazite vis-à-vis de l'altération par des solutions aqueuses, et par extension, celui des matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite.

D'après les premiers résultats obtenus concernant la résistance des matériaux composites à l'altération, l'insertion de monazite au sein de la phase β -PDTU ne semble pas modifier de manière significative les bonnes propriétés précédemment mises en évidence pour le β -PDT et les solutions solides associées. En effet, à $\text{pH} = 1$, la valeur de $R_L(U)$ varie de $(8,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à $(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ entre 25 et 120°C, ce qui est cohérent avec les valeurs déterminées au paragraphe VI.2 pour les solutions solides de β -PDTU. D'autre part, les taux de lixiviation normalisés obtenus conduisent à une énergie d'activation d'environ 48 kJ.mol^{-1} , ce qui demeure en accord avec le type de mécanisme de dissolution proposé pour le β -PDTU.

Par ailleurs, la précipitation du PHPTH à la saturation du lixiviat survient dans les mêmes conditions expérimentales. En revanche, la détermination d'un taux de lixiviation normalisé à partir de la concentration en ions lanthanides dans le lixiviat s'avère délicate en raison de leur précipitation rapide sous forme de phase néoformée. Celle-ci peut être identifiée à la rhabdophane ou à la monazite selon le rayon ionique moyen et la température considérés. En effet, le produit de solubilité déterminé d'après les concentrations à l'équilibre dans nos conditions expérimentales apparaît en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les phosphates d'ions terres rares. Par ailleurs, la présence de PHPTH et de phosphate de lanthanide à la surface des échantillons altérés a été confirmée par des observations MEB couplées à des analyses X-EDS.

Les premiers résultats concernant la dissolution d'échantillons frittés de matériaux composites apparaissent donc encourageants et mettent en évidence la bonne rétention des ions tri- et tétravalents dans ce type de matériaux. De plus, comme pour les solutions solides de β -PDTU, la précipitation rapide de phases néoformées à saturation du lixiviat devrait ralentir significativement le passage des ions en solution et, à terme, leur migration vers la biosphère.

Références bibliographiques

- [1] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 107, **1935**.
- [2] P. Aagaard, H. Helgeson, *Am. J. Sci.*, 282, 237, **1982**.
- [3] H. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 78, 2405, **1984**.
- [4] W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croat. Chem. Acta*, 56, 593, **1983**.
- [5] W. Stumm dans : "*Chemistry of the solid/water interface, Processes at the mineral/water and particle water interface in natural systems*", Eds. W. Stumm & J. Wiley Interscience, New-York, 157, **1992**.
- [6] L. Chou, R. Wollast dans : "*The chemistry of weathering*", Eds. J.I. Drever, Reidel, Dordrecht, 75, **1985**.
- [7] L. Chou, R. Wollast, *Am. J. Sci.*, 258, 963, **1985**.
- [8] A.C. Lasaga dans : "*Chemical weathering rates of silicate minerals*", Eds. A.C. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.*, 31, 23, **1983**.
- [9] A.C. Lasaga, *J. Geophys. Res.*, 89, 4009, **1984**.
- [10] A.C. Lasaga dans : "*Kinetics of geochemical processes*", Eds. A.C. White, R.J. Kirkpatrick, *Rev. Mineral.*, 8, 1, **1981**.
- [11] H. Sverdrup, P. Warfvinge dans : "*Chemical weathering rates of silicate minerals*"; Eds. A.F. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.*, 3, 485, **1995**.
- [12] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00.09, **2000**.
- [13] N. Dacheux, dans : "*Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides*", Habilitation à Diriger des Recherches, IPNO-T-02.03, **2002**.
- [14] A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Nature*, 331, 431, **1988**.
- [15] E. Östholts, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 613, **1994**.
- [16] G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2193, **1991**.
- [17] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**.
- [18] A.C. Robisson, N. Dacheux, J. Aupiais, *J. Nucl. Mater.*, 306, 134, **2002**.
- [19] M. Saadi, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid St. Chem.*, 150, 72, **2000**.
- [20] J.J. Mazer, J.V. Walther, *J. Non-Cryst. Sol.*, 170, 32, **1994**.
- [21] I. Ribet, S. Gin, N. Godon, Y. Minet, P. Jollivet, P. Frugier, E. Vernaz, J.M. Cavedon, V. Petitjean, dans : "*Proceedings de la conférence Atalante 2004*", CD-Rom, **2004**.
- [22] A.C. Lasaga, dans : "*Kinetic theory in the earth science*", Eds. Princeton University Press, **1998**.
- [23] G. Heisbourg, dans : "*Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ ($M=U, Pu$)*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-03.09, **2003**.
- [24] L.G. Sillén, dans : "*Stability constants of metal-ion complexes*", Special publication n°17, The Chemical Society, Eds. Burlington House (London), **1964**.

- [25] B. Fourest, G. Lagarde, J. Perrone, V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *New J. Chem.*, 23, 645, **1999**.
- [26] I. Grenthe, dans : "*Chemical Thermodynamics of Uranium*", Eds. H. Wanner & I. Forest, OCDE, North Holland, **1992**.
- [27] J. Schott, R.A. Berner, E.L. Sjöberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2123, **1981**.
- [28] E. Osthol, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 613, **1994**.
- [29] E. du Fou de Kerdaniel, dans : "*Etude de l'altération d'un solide à l'interface solide/solution : approche multispectroscopique*", Rapport de stage de Maîtrise de Sciences Physiques, Université Paris-Sud-XI, **2003**.
- [30] C. Lomenech, dans : "*Etude mécanistique de l'interaction des ions uranyle avec l'oxyde et le silicate de zirconium*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-02.02, **2002**.
- [31] J.R. Bartlett, R.P. Cooney, *J. Mol. Struct.*, 193, 295, **1989**.
- [32] V. Brandel, G. Iroulart, E. Simoni, M. Genet, *New J. Chem.*, 14, 113, **1990**.
- [33] J. Van der Lee, L. de Windt, dans : "*CHESS Tutorial and cookbook*", Rapport technique n°LHM/RD/99/05, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, **1999**.
- [34] E. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, **2002**.
- [35] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [36] F. Poitrasson, E. Oelkers, J. Schott, J.M. Montel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2207, **2004**.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a concerné l'élaboration de Phosphate-Diphosphate de Thorium (β -PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$), actuellement considéré comme matrice potentielle de conditionnement de certains radionucléides, à savoir les actinides tétravalents, en vue de leur immobilisation en couche géologique profonde, et des solutions solides de β -PDTU *via* la précipitation initiale d'un précurseur cristallisé à basse température, le Phosphate-HydrogénoPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH), ou des solutions solides de PHPTUH.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'optimisation des conditions de synthèse du PHPTH. Celui-ci est obtenu à partir d'un mélange d'une solution contenant les ions thorium en milieu acide et d'un agent phosphatant, indifféremment H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$, pris dans des proportions stœchiométriques. Le mélange conduit à un précipité parfaitement cristallisé après quelques heures de traitement thermique en système clos, sur banc de sable ($\theta = 90 - 160^\circ\text{C}$) ou en bombe calorimétrique ($\theta = 160^\circ\text{C}$). Un procédé similaire a permis de préparer les solutions solides de PHPTUH ainsi que des composés isostructuraux du PHPTH à base d'uranium (IV) ou de cérium (IV).

La caractérisation des échantillons préparés a été réalisée au moyen de plusieurs techniques physico-chimiques. Dans un premier temps, l'étude du diagramme de diffraction des rayons X du PHPTH a permis de déterminer sa structure cristalline : système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$ ($Z = 2$), $a = 6,695(1) \text{ \AA}$; $b = 7,024(1) \text{ \AA}$; $c = 11,206(3) \text{ \AA}$; $\beta = 107,35(1)^\circ$. Les spectres Raman et d'absorption infrarouge enregistrés ont confirmé la présence simultanée de groupements phosphate et hydrogénophosphate au sein de cette structure. En outre, d'après les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, le composé apparaît monohydraté. Sur la base de ces résultats, la formule proposée pour le PHPTH est donc : $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'étude du comportement du PHPTH en fonction de la température de traitement thermique a permis d'établir la succession de réactions conduisant au β -PDT. Au-delà de 200°C , l'analyse des spectres Raman et d'absorption infrarouge révèle la formation de groupements diphosphate au sein du solide. La perte de masse globale, observée jusqu'à 270°C sur la courbe d'analyse thermogravimétrique, correspond à la perte de 1,5 molécules d'eau par unité formulaire, ce qui a été attribué à la déshydratation du PHPTH puis à la condensation des groupements HPO_4 en entités P_2O_7 . Ce processus conduit d'abord à la formation de PHPT anhydre ($a = 6,671(1) \text{ \AA}$; $b = 7,028(1) \text{ \AA}$; $c = 11,192(1) \text{ \AA}$; $\beta = 108,14(2)^\circ$, $Z = 2$) puis à une forme "basse température" du PDT, isostructurale du PHPTH, et dénommée α -PDT ($a = 6,657(1) \text{ \AA}$; $b = 7,050(1) \text{ \AA}$; $c = 11,132(1) \text{ \AA}$;

$\beta = 107,81(2)^\circ$, $Z = 1$). Cette structure est stable jusqu'à environ 900-950°C, température à laquelle elle se transforme en la forme orthorhombique du PDT, phase très largement étudiée, et dorénavant appelée β -PDT. Cette transition de phase se traduit par un pic exothermique de faible intensité sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

Des études similaires ont été entreprises sur des échantillons de PHPTUH ($\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O), préparés pour divers taux de substitution x du thorium par l'uranium. Quelle que soit la valeur considérée, le diagramme de diffraction des rayons X par la poudre demeure inchangé tandis que les paramètres de maille diminuent de manière linéaire en fonction de x , confirmant la préparation d'une solution solide complète entre le PHPTH et le PHPUH. En revanche, deux comportements différents ont été observés selon la valeur de x lors du traitement thermique à haute température. Pour des valeurs inférieures à 2,8, un processus identique à celui décrit pour le PHPTH intervient, conduisant à la préparation de solutions solides de β -PDTU à haute température. En revanche, un système polyphasé constitué de β -PDTU, de $\text{U}_{2-w}\text{Th}_w\text{O}(\text{PO}_4)_2$ et de $\alpha\text{-Th}_{1-z}\text{U}_z\text{P}_2\text{O}_7$ est obtenu pour des taux de substitution plus importants.

Des échantillons denses de β -PDTU ont été préparés par un procédé simple basé sur un pastillage uniaxial du PHPTUH à température ambiante suivi de son traitement thermique à haute température. Des études dilatométriques ont permis de fixer les conditions optimales de frittage des échantillons, lesquelles sont obtenues pour un traitement thermique de 5 à 10 heures à 1250°C. La précipitation initiale de PHPTUH permet donc d'atteindre rapidement une densification optimale du compact, contrairement aux méthodes de synthèse développées jusqu'à présent ("évaporation directe" d'un mélange de solutions). Pour tous les échantillons étudiés, la densité relative est comprise entre 95 et 100 % de la valeur calculée (cette dernière valeur étant obtenue par un procédé de pressage à chaud) ce qui correspond à une porosité globale variant de 0 à 5 %. Ce bon état de densification, associé à une faible surface spécifique, apparaît suffisant pour réduire la vitesse de dissolution du matériau et devrait faciliter l'élimination de l'hélium radiogénique. Par ailleurs, les expériences de MASE menées sur les échantillons frittés préparés par précipitation initiale des solutions solides de PHPTUH ont confirmé une amélioration de l'homogénéité des solides par rapport aux échantillons préparés par "évaporation directe" et l'absence de phase supplémentaire à l'issue du traitement thermique pour des durées comprises entre 5 et 10 heures. En revanche, pour des durées plus importantes (au-delà de 20 heures), la formation de phases minoritaires appauvries en groupements phosphate a pu être constatée à la surface de certains échantillons.

Le procédé basé sur la précipitation initiale des solutions solides de PHPTUH ayant été appliqué avec succès lors de l'élaboration de pastilles frittées de β -PDTU, des études ont été entreprises pour préparer des échantillons de matériaux composites à base de β -PDTU et

de monazite. De tels matériaux présentent le double avantage d'immobiliser simultanément les actinides tri- et tétravalents et, dans l'hypothèse du stockage de plutonium sous forme de β -PDTU, d'incorporer un élément absorbeur de neutrons comme le gadolinium. Deux méthodes de préparation ont été envisagées : le procédé dit par "voie humide", qui repose sur la précipitation simultanée de PHPTUH et, selon l'ion terre rare considéré (simulant un actinide trivalent), de rhabdophane ou de monazite à partir d'un mélange de solutions ; et le procédé dit par "voie sèche", basé sur le mélange par vibrobroyage des deux précurseurs (PHPTUH et rhabdophane) précipités séparément. Dans les deux cas, un système biphasé constitué de β -PDTU et de monazite est obtenu après traitement thermique à haute température (1250°C), aucune phase supplémentaire n'étant détectée par diffraction des rayons X et par MASE. En outre, les microanalyses par sonde électronique ont montré que seule la méthode de synthèse par "voie sèche" conduisait à une ségrégation totale des cations tétravalents et trivalents.

Dans un second temps, les conditions de frittage des matériaux composites ont été étudiées. La densification paraît optimale pour les échantillons préparés par "voie sèche" puis calcinés à 1250°C durant 10 à 15 heures. Dans de telles conditions, la densité des compacts atteint 93 à 96 % de celle calculée, valeur sensiblement plus faible que pour les solutions solides de β -PDTU en raison de la porosité plus élevée de la monazite. Même si elle dégrade légèrement les propriétés observées pour le β -PDTU en terme de frittage, la présence de monazite ne conduit pas à la formation de phases secondaires après traitement thermique à haute température. Il apparaît donc possible d'envisager l'immobilisation simultanée d'actinides tri- et tétravalents dans de tels matériaux composites.

Enfin, la résistance à l'altération par des solutions aqueuses des matériaux céramiques a été évaluée au moyen de tests de lixiviation. Les taux de lixiviation normalisés mesurés pour les échantillons frittés de β -PDTU diffèrent peu des valeurs obtenues précédemment pour les composés pulvérulents : le procédé de frittage ne paraît pas influencer la durabilité chimique du matériau malgré la formation éventuelle de phases secondaires à la surface des échantillons. Les diverses valeurs de $R_L(U)$ déterminées au cours de ce travail ont permis d'évaluer les paramètres cinétiques de la dissolution : l'ordre partiel relatif au proton s'établit à 0,40 environ tandis que la constante apparente de vitesse à pH nul est voisine de $(5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ et de $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, respectivement à 25 et 120°C. L'énergie d'activation de la réaction de dissolution atteint, quant à elle, 48 à 50 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs, qui démontrent une faible dépendance de la réaction par rapport au pH et à la température, apparaissent proches de celles reportées dans la littérature pour d'autres matériaux phosphatés envisagés dans le cadre du stockage de radionucléides en milieu géologique. De plus, bien que les tests de lixiviation menés dans des eaux naturelles aient montré que la présence de certains ions en solution (Ca^{2+} , HCO_3^-) pouvait conduire à une accélération du processus de dissolution,

l'utilisation de milieux considérés comme complexants (SO_4^{2-}) ou oxydants (NO_3^-) ne dégrade que très faiblement la durabilité chimique des échantillons préparés. Quelles que soient les conditions expérimentales étudiées, la dissolution est incongruente pour de longues durées de contact entre le solide et la solution : l'uranium est préférentiellement relâché dans le lixiviat tandis que le thorium précipite à la surface du compact sous forme de phase néoformée. Ce phénomène intervient très rapidement pour des valeurs de pH supérieures à l'unité. En revanche, pour $\text{pH} = 1$, la dissolution apparaît initialement congruente, la précipitation du thorium n'intervenant que dans un second temps. Les observations par MEB et les microanalyses par spectroscopie Raman ou par MASE de la surface d'échantillons altérés ont permis d'identifier cette phase néoformée comme étant le PHPTH. Ce composé est nettement appauvri en uranium, du fait de l'oxydation de cet élément en ion moléculaire uranyle. En revanche, la composition chimique de l'échantillon initial n'est pas modifiée. Dans ces conditions, la dissolution apparaît bien stœchiométrique et incongruente. Sur la base des observations réalisées, une série de réactions conduisant à la dissolution des solides a été établie. L'altération débute aux joints de grains qui constituent des zones de fragilité de l'échantillon, entraînant un déchaussement des grains à la surface. Par la suite, la transformation des groupements diphosphate en ions hydrogénophosphate provoque la formation d'une couche gélatineuse amorphe de surface. Le relâchement des ions en solution est alors contrôlé par des phénomènes diffusifs induisant une diminution sensible du taux de lixiviation normalisé du matériau. Enfin, la nucléation du PHPTH provoque la transformation progressive de la phase gélatineuse au profit du précipité cristallisé.

La durabilité chimique du β -PDTU n'est pas significativement dégradée par la présence de monazite au sein du matériau. En effet, les valeurs de $R_L(\text{U})$ mesurées lors de la lixiviation d'échantillons frittés de matériaux composites sont similaires à celles obtenues pour les frittés de β -PDTU tandis que la précipitation du PHPTH intervient dans les mêmes conditions expérimentales. Seules de faibles concentrations en ions lanthanides sont mesurées dans le lixiviat, indiquant leur précipitation rapide sous forme de phase néoformée phosphatée (de structure rhabdophane ou monazite selon le rayon de l'ion terre rare et la température considérés) ce qui est cohérent avec les données reportées dans la littérature.

En résumé, les résultats acquis au cours de ce travail ont montré une forte corrélation entre les deux solides, β -PDT et PHPTH. En effet, la calcination du PHPTH (utilisé en tant que précurseur) conduit vers 170°C , à la forme anhydre, PHPT, par déshydratation, puis à la forme monoclinique du PDT, α -PDT, à partir de 200°C . Ce dernier se transforme en β -PDT au-delà de 950°C , composé qui présente une densification optimale après traitement thermique vers 1250°C . Lors de sa mise en contact avec une solution aqueuse, la dissolution du β -PDT entraîne de la transformation des entités diphosphate en ions hydrogénophosphate. Cette réaction s'accompagne de la formation d'une pellicule gélatineuse puis de celle de PHPTH, solide qui joue alors le rôle de phase néoformée à saturation du lixiviat. Son très

faible produit de solubilité assure le contrôle thermodynamique de la concentration en thorium (et plus généralement d'actinides tétravalents) dans le lixiviat. L'essentiel des résultats est reporté sur la Figure 77a.

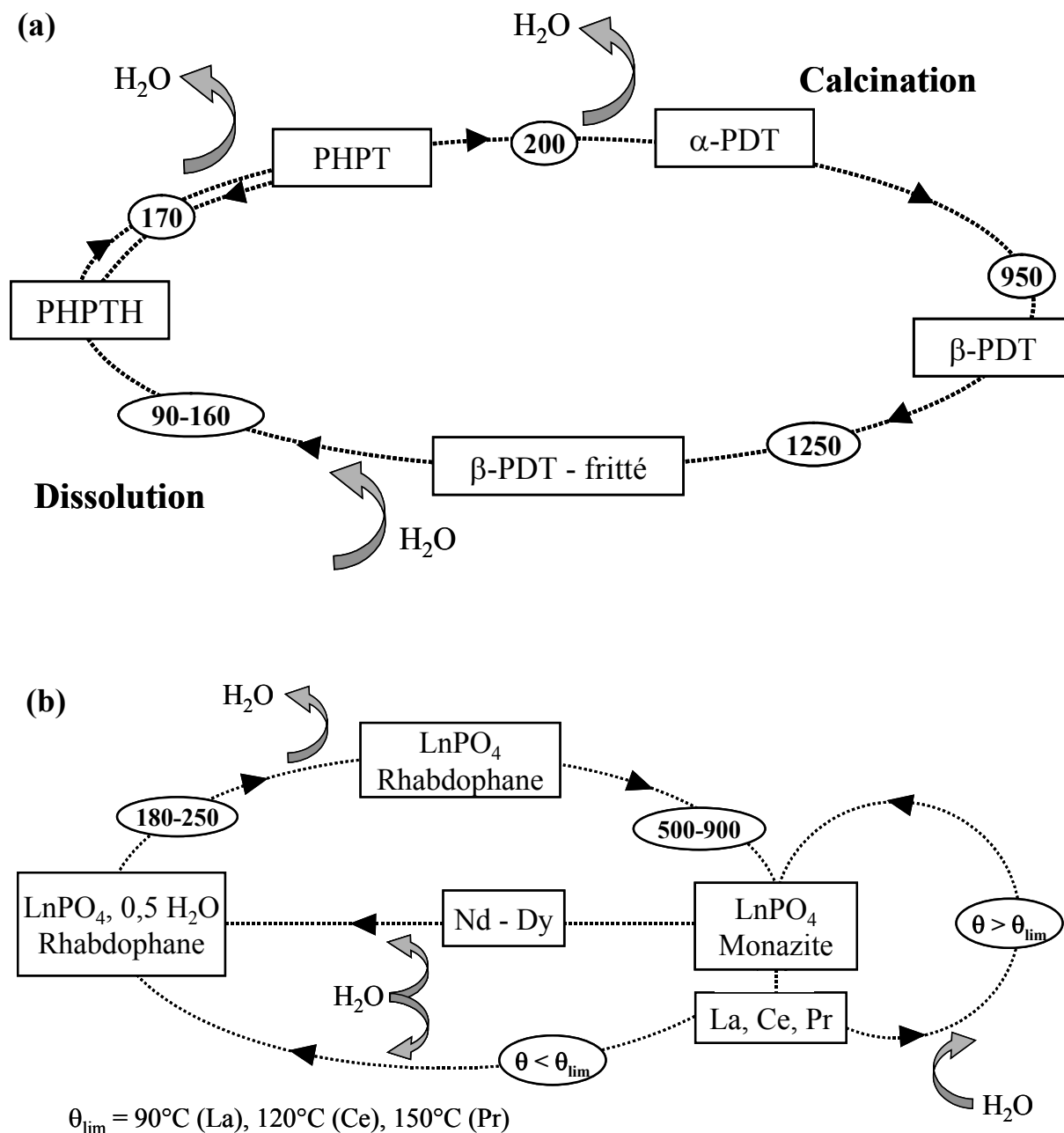


Figure 77. Schémas synoptiques illustrant le comportement lors de la calcination et lors de la dissolution du PHPTH (a) et de la rhabdophane (b).
Les températures indiquées dans les cadres ovales sont exprimées en °C.

Cette forte corrélation entre ces deux phases n'est pas sans rappeler celle existant entre la monazite LnPO_4 et la rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Dans ce cadre, un schéma réactionnel similaire peut être proposé (Figure 77b). Lors de la calcination, la phase rhabdophane (utilisée comme précurseur de la monazite) se déshydrate vers 180-250°C puis se transforme en monazite entre 500°C et 900°C selon l'ion terre rare considéré. Cette phase présente alors une densité optimale au-delà de 1400°C. Au cours de la dissolution des échantillons de monazite, la nature de la phase néoformée à saturation du lixiviat est fortement dépendante de la nature de l'ion terre rare considéré et de la température. Ainsi, en deçà d'une température limite θ_{lim} (voisine de 90°C, 120°C et 150°C respectivement pour le lanthane, le cérium et le praséodyme, et supérieure à 170°C du néodyme au dysprosium), la phase rhabdophane est formée et assure le contrôle de la concentration en ions lanthanides dans le lixiviat. En revanche, pour des températures supérieures à θ_{lim} , la monazite est précipitée.

De manière à appréhender globalement les réactions de surface conduisant à la dissolution de la matrice lors d'un stockage en formation géologique profonde, il convient d'approfondir les études relatives au mécanisme d'altération des solutions solides de β -PDTU à l'interface solide/solution. La mise en évidence des espèces de surface contrôlant la dissolution du matériau est en effet indispensable afin d'évaluer convenablement le comportement à long terme de la matrice. Des travaux mettant en œuvre des techniques spectroscopiques telles que la Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps et la Spectroscopie de Photoélectrons X pourraient permettre de confirmer plusieurs des hypothèses émises, de caractériser les espèces formées, voire éventuellement d'analyser le complexe activé formé.

Les premiers résultats relatifs à l'élaboration de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite montrent que ce solide biphasé peut être considéré comme une alternative intéressante à la britholite ou à la brabantite pour l'immobilisation simultanée d'actinides tri- et tétravalents. Toutefois, des études doivent préalablement confirmer l'efficacité des procédés de synthèse et de frittage, ainsi que la bonne résistance à l'altération, pour des éléments présentant une activité spécifique élevée. On peut ainsi envisager la préparation de composés à base de plutonium, d'américium et/ou de curium. La méthode de synthèse par "voie humide", reposant sur la précipitation simultanée de précurseurs cristallisés des deux phases à basse température, pourrait alors être mise en œuvre lors de la décontamination d'effluents liquides contenant des actinides.

En conclusion, ce travail a permis, à travers l'élaboration et l'utilisation de nouveaux composés : PHPTH, α -PDT, PHPTUH ; et de phosphates d'ions terres rares, de préparer des frittés de β -PDTU et de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite, dont les performances en terme de durabilité chimique se sont avérées voisines de celles du β -PDT.

Dans ces conditions, ces matériaux offrent de nouvelles possibilités parmi un nombre restreint de matériaux dans l'optique d'un stockage à long terme en formation géologique profonde des actinides tri- et tétravalents.

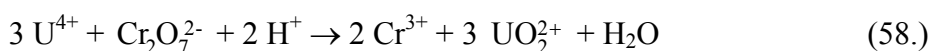
ANNEXES

A1. Techniques expérimentales

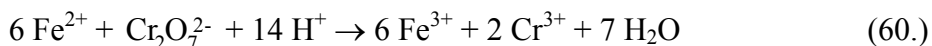
A1.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons

Les produits chimiques utilisés lors des synthèses, des analyses et des tests de dissolution (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , ...) sont de qualité "pro-analysis" et ont été obtenus auprès de VWR, Sigma-Aldrich ou Merck. Les solutions de chlorure de thorium ont été préparées par dilution d'une solution mère obtenue à l'usine d'extraction des ions terres rares des minerais monazitiques Rhodia de La Rochelle. Les solutions de nitrate de thorium ont été obtenues par dissolution du sel $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 1M. Les solutions d'uranium (IV) résultent de l'attaque chimique de copeaux provenant de l'usinage de barreaux d'uranium métallique. Les copeaux sont tout d'abord rincés dans l'acétone de manière à éliminer les traces de graisse issues de l'usinage des barreaux. Un deuxième lavage, effectué dans l'acide chlorhydrique 1 à 2M, permet l'élimination des oxydes présents à la surface. Après rinçage dans l'eau, dans l'éthanol puis attaque chimique par HCl 5M, la solution résultante présente encore des traces d'oxydes non dissous (gangue), alors séparés par centrifugation à 13000 tours.min⁻¹. Il est possible d'observer brièvement la présence d'uranium (III) lors de l'attaque acide, celui-ci présentant une couleur rouge brique caractéristique. La concentration en acide est ensuite ajustée jusqu'à 6M environ. Dans ces conditions, l'uranium tétravalent est stable pendant plusieurs mois. Les solutions d'ions terres rares ont été préparées par dissolution de sels LnCl_3 ou $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ hydratés respectivement dans l'acide chlorhydrique ou nitrique (environ 1M).

Toutes les solutions préparées ont été dosées par colorimétrie suivant un dosage indirect en présence de pyridyl-azo-naphtol (PAN) ou de β -diphénylamine (pour l'uranium tétravalent) en tant qu'indicateur [1]. Pour cela, une aliquote de solution est prélevée et pesée. Un réactif est ensuite ajouté en excès : l'EDTA pour les solutions de thorium et d'ions terres rares, le dichromate de potassium pour celles d'uranium (IV) de manière à assurer la complexation totale du thorium ou l'oxydation totale de l'uranium (IV) en ion moléculaire uranyle selon les réactions (la complexation des ions terres rares, analogue à celle des ions thorium, n'est pas indiquée ici) :



Le dosage de l'excès d'EDTA ou d'ions dichromate est ensuite effectué à l'aide d'une solution titrée de sulfate de cuivre (environ 0,05 M) pour le premier, et de sel de Mohr (environ 0,1 M) pour le second, selon les deux réactions :



Dans le cas des solutions de thorium, un dosage par scintillation liquide α (PERALS) [2] a été réalisé dans un premier temps mais a conduit à des valeurs surestimées des concentrations (de 5 à 8 % environ) en raison de la présence de thorium ^{230}Th issu de la famille de ^{238}U .

Les synthèses par voie hydrothermale ont été entreprises dans des systèmes fournis par Parr Instrument Company et composés de pots en PTFE et de bombes calorimétriques (bombes pour digestion acide de type 4746 & 4749). L'ensemble a par la suite été placé en étuve en considérant une température de synthèse d'environ 160°C.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans des nacelles d'alumine sous air ou sous atmosphère inerte (argon) pour les échantillons contenant de l'uranium tétravalent (on n'observe alors que peu ou pas d'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle). Pour des températures comprises entre 1150 et 1300°C, un four tubulaire PYROX HM 40 (sous argon) et un four à moufle PYROX MDB 15 (sous air) ont été utilisés. Pour des températures inférieures, des fours tubulaires ADAMEL FR 20 et PYROX MN 35/150 ont été employés, indifféremment sous air ou sous atmosphère contrôlée. Les rampes de montée et de descente programmées pour ces traitements thermiques ont généralement varié de 2 à 5°C.min⁻¹.

Dans le cas de matériaux polyphasés (solutions solides de PHPTUH et monazite ou rhabdophane), les poudres ont été mélangées intimement préalablement aux traitements thermiques à l'aide d'un vibrobroyeur Retsch MM200 utilisant des jarres et des billes en zircone.

A1.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons

Les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre ont été enregistrés à l'aide de diffractomètres de type Röntgen, BRUKER AXS – D8 Advance et X'Pert-PRO – PW 3040/60, les deux systèmes utilisant la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les spectres ont généralement été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 10 et 60° avec un pas de 0,01° et des vitesses d'acquisition variant de 0,2 à 2 °.min⁻¹. Les diagrammes enregistrés en température ont été réalisés grâce à une chambre Anton Parr HTK 1200. Pour tous les échantillons, les positions des raies de diffraction ont été déterminées à l'aide du logiciel

DIFFRAC-AT V 3.0 (Siemens) fourni par la société SOCABIM [3]. L'affinement des paramètres de maille a été obtenu en utilisant le logiciel U-FIT [4]. Pour tous les diagrammes de diffraction des rayons X, les bases de données JCPDS de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) ont été consultées en vue de l'identification des phases.

La pureté chimique et la stœchiométrie des solides synthétisés ont été vérifiées au moyen de Micro-Analyses par Sonde Electronique (MASE) ou par la méthode PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Un appareil CAMECA SX 50 a été employé pour les expériences par MASE en utilisant une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de courant de 10 nA. Le diamètre du faisceau résultant était d'environ 1 μm . Afin de rendre ces résultats quantitatifs, des échantillons de référence ont été considérés : l'oxyde de thorium ThO_2 (raie M_α du thorium), l'oxyde d'uranium (IV) UO_2 (raie M_β de l'uranium), le phosphate de samarium SmPO_4 (raie K_α du phosphore), le phosphate de lanthane LaPO_4 (raie L_α du lanthane), un alliage intermétallique GdTiGe (raie L_α du gadolinium) et le phosphate de néodyme (raie L_α du néodyme). Des micrographies en mode X-EDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) ont aussi été réalisées au moyen de cette appareil.

Les mesures par PIXE ont été réalisées au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France du Louvre à l'aide de l'Accélérateur du Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE), accélérateur de type TANDEM de 4 MeV. Un faisceau de protons de 3 MeV d'énergie a été utilisé pour effectuer ces analyses. Afin de corriger les erreurs de mesures dues au fort écart de masse entre les éléments étudiés (le phosphore d'une part, l'uranium et le thorium d'autre part), des échantillons de composition connue ($\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [5], $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ [6], $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ [7] et $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [8]) ont été analysés et ont été utilisés en tant que références. La déconvolution des pics permettant par la suite la mesure de l'intensité des raies a été effectuée à l'aide du logiciel GUPIX [9].

La surface spécifique des échantillons a été déterminée à l'aide d'un appareil COULTER SA 3100 selon la méthode BET impliquant un processus d'adsorption d'azote. Les échantillons ont tous été soumis à un dégazage à 100-150°C avant d'effectuer les mesures de manière à éliminer les traces d'eau adsorbée à la surface du solide.

Les mesures de diamètre moyen des grains ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser COULTER LS 230. Cette méthode repose sur la diffraction d'une onde lumineuse par les particules, supposées sphériques. Pour tous les échantillons, la distribution de la taille des particules a été évaluée après mise en suspension dans une solution : eau ou dispersant (diphosphate de sodium, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ à la concentration de 10^{-1}M).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre HITACHI I-2001 sur un domaine s'étendant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les solides ont été dispersés dans des pastilles de bromure de potassium anhydre (KBr) en considérant des teneurs massiques de 1 à 2 %. Les spectres Raman ont été enregistrés de 25 à 300°C à l'aide d'un microspectromètre LABRAM (Dilor – Jobin Yvon) utilisant un laser à argon (514,5 nm) et équipé d'un filtre Notch. Le laser a été positionné sur l'échantillon grâce à un microscope Olympus, sa puissance variant de 1 à 10 mW.

Les spectres RMN 1D et 2D [10] ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Advanced (DSX) 300 en utilisant une sonde CPMAS à deux canaux. Au préalable, des mesures de temps de relaxation par une méthode de saturation ont permis d'évaluer le temps de relaxation spin réseau T_1 du proton (de l'ordre de 0,2 s) et du phosphore (entre 50 et 100 s). Dans toutes les expériences, la durée d'une impulsion de 90° pour le proton est de 4 μs et de 3,57 μs ($\nu_1 = 70 \text{ kHz}$) pour le phosphore. Pour ce dernier, les expériences MAS ont été effectuées à 10 kHz dans le cas d'une simple acquisition et des expériences CP, et à 13 kHz pour les expériences REDOR. La reconstruction des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel DMFIT [11].

Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM TG 92-16 sous atmosphère inerte (argon) en considérant une vitesse de chauffe de 2°C.min⁻¹. La contraction de volume des échantillons lors des phases de frittage a été déterminée à l'aide d'un dilatomètre SETARAM TG 92-18. Les traitements thermiques ont été effectués sous atmosphère inerte (argon) avec une vitesse de 5°C.min⁻¹ à l'échauffement et de 20°C.min⁻¹ au refroidissement. Lors de l'expérience, deux palpeurs en alumine permettent de mesurer la contraction de volume de la pastille.

L'observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'université Henri Poincaré de Nancy I sur un appareil HITACHI S2500. La tension d'accélération généralement utilisée lors des observations était de 15 kV. Par ailleurs, des analyses ponctuelles par X-EDS (X-ray Energy Dispersion Spectroscopy) ont permis d'identifier les phases observées.

L'analyse des échantillons par microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée à l'aide d'appareils PHILIPS CM 12 et PHILIPS CM 30 équipés de lentilles à haute résolution. Les échantillons ont été broyés dans l'éthanol dans un mortier en carbure de tungstène ; les grains les plus fins surnageant ont été prélevés puis déposés sur une grille de carbone.

Lors des analyses, un faisceau d'électrons est focalisé sur un échantillon d'épaisseur inférieure à 100 nm. Lors de l'interaction, deux types de faisceaux sont générés, l'un non dévié (transmis) et l'autre diffracté dans des directions directes de l'espace réciproque suivant la relation de Bragg dans le cas d'un solide cristallisé. Ces deux faisceaux ont été exploités de manière à analyser les échantillons en utilisant quatre modes de microscopie électronique à transmission :

- ♦ Fond Clair Contrasté (FCC) : le fond clair contrasté est obtenu en sélectionnant, à l'aide d'un diagramme objectif, le faisceau transmis pour former une image de la texture de la zone traversée par le faisceau. Une image en contraste d'amplitude est alors obtenue.
- ♦ Fond Noir (FN) : en filtrant l'image par un petit diagramme objectif que l'on maintient parallèle à l'axe des lentilles tout en inclinant le faisceau incident, on peut sélectionner un faisceau diffracté correspondant à une famille de plans réticulaires hkl déterminée et obtenir une image brillante sur un fond sombre de la zone qui a émis le faisceau.
- ♦ Franges de Réseau (FR) : lorsque les faisceaux directs et indirects d'une même famille de faisceaux diffractés (hkl) passent à travers un diaphragme convenablement choisi, ils interfèrent et donnent un système de franges alternativement sombres et brillantes dont l'espacement et la direction reproduisent ceux des plans réticulaires (hkl). Une image en contraste de phase est alors obtenue.
- ♦ Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS) : seule la surface de l'échantillon sélectionnée par le diaphragme de sélection génère une image de la structure dans l'espace réciproque si les domaines cohérents suivent la loi de Bragg.

A1.3. Techniques associées au frittage

La mise en forme des échantillons pulvérulents à basse température a été effectuée entre 100 et 800 MPa au moyen d'une presse hydraulique Graseby / Specac fournie par Eurolab. De manière à obtenir des compacts cylindriques ou parallélépipédiques, des matrices en carbure de tungstène fournies par Siametir ont été employées.

Les expériences de frittage à chaud ont été effectuées sur un four fonctionnant à haute température et équipé d'une presse ECM Infrafour Physitem (10 tonnes). La poudre est tout d'abord broyée dans un mortier en agate puis introduite dans une matrice en graphite. De

manière à éviter toute carburation de la poudre, une feuille de papyex (Carbone LorraineTM) recouverte de nitrure de bore a été insérée entre la poudre et la matrice.

La densité des échantillons pulvérulents et frittés a été déterminée en utilisant des techniques de pycnométrie à eau ou hélium. Les mesures dans l'eau ont été réalisées au moyen du module de pycnométrie équipant une balance METTLER-TOLEDO AX204 : la mesure donne alors accès à la porosité totale de l'échantillon, l'eau ne pénétrant pas dans les pores ouverts du solide. Les mesures de pycnométrie à hélium, réalisées sur un ultrapycnomètre QUANTACHROME, ont permis d'accéder aux valeurs de porosité ouverte et à celles correspondant à la porosité fermée par rapport à la valeur obtenue par pycnométrie à eau. Pour les échantillons frittés, la densité géométrique moyenne a été déterminée d'après une série d'au moins 10 mesures des dimensions du compact au moyen d'un pied à coulisse de précision ROCH Digital 2.

A1.4. Techniques relevant de la dissolution des échantillons

Les tests de lixiviation ont été réalisés dans des flacons en polyéthylène de haute densité (HDPE) pour les expériences menées à des températures inférieures ou égales à 50°C et dans des flacons en polytétrafluoroéthylène (PTFE) au-delà. Nous avons préalablement vérifié que, dans les conditions expérimentales retenues, moins de 1 % des éléments présents en solution était adsorbé sur les parois de ces flacons.

La mesure des concentrations en solution a été réalisée par ICP-MS (Induce Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) dans les laboratoires de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) de Fontenay-Aux-Roses sur un appareil FISIONS PLASMA QUAD. Afin d'éliminer tous les problèmes liés à l'instabilité du plasma et à la transmission du spectromètre, deux standards internes, le terbium et le bismuth, ont été ajoutés aux échantillons. Les concentrations obtenues ont par ailleurs été déterminées en considérant une moyenne d'au moins quatre mesures.

Pour l'uranium (IV), les concentrations présentes dans les lixiviats ont été déterminées par scintillation liquide α de type PERALS dans certaines conditions expérimentales [2]. Le principal avantage de cette technique repose sur la discrimination temporelle entre les émissions α d'une part et les émissions β et γ d'autre part, ce qui permet de réduire de manière efficace le bruit de fond et d'améliorer ainsi la limite de détection [12]. L'extraction de l'uranium (sous sa forme ion moléculaire UO_2^{2+}) a été réalisée en milieu nitrique 0,1 M à l'aide du cocktail extractant-scintillant ALPHAEX : ce dernier permet une extraction quasi-quantitative de l'actinide (98%) [2].

A2. Indexation des raies de diffraction du PHPH et du β -PDT

A2.1. PHPH

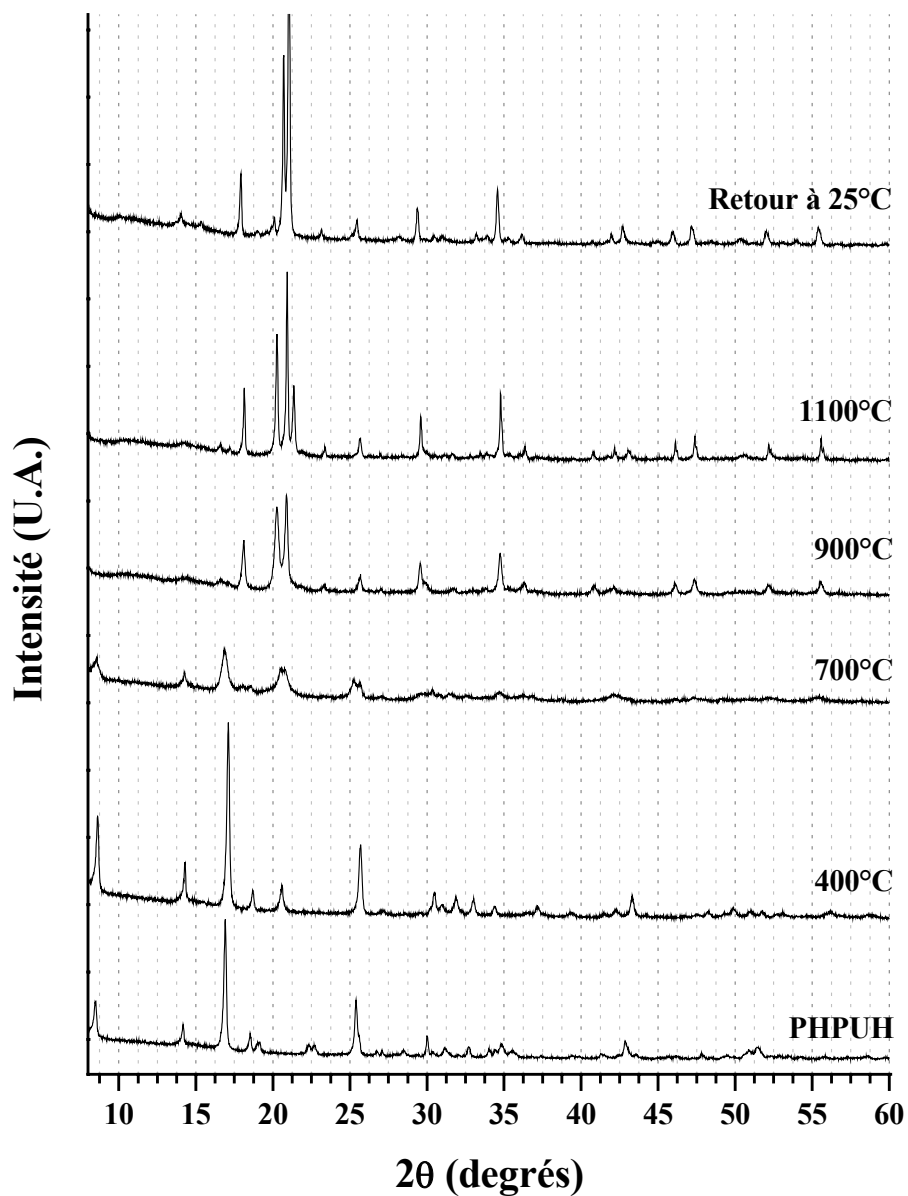
h	k	l	2 θ calculé (°)	2 θ observé (°)	d calculé (Å)	d observé (Å)	I/I ₀
0	0	1	8,266	8,220	10,6959	10,7554	5
1	0	0	13,857	13,844	6,3905	6,3963	32
0	0	2	16,576	16,573	5,3479	5,3487	62
1	0	-2	18,181	18,173	4,8793	4,8813	20
1	1	-1	18,776	18,772	4,7261	4,7269	49
1	1	-2	22,182	22,178	4,0074	4,0081	46
0	0	3	24,975	24,981	3,5653	3,5643	58
0	2	0	25,358	25,371	3,5122	3,5104	66
0	2	1	26,715	26,689	3,3369	3,3400	30
1	1	2	27,809	27,823	3,2081	3,2064	27
1	2	0	29,009	29,033	3,0780	3,0754	11
2	1	-1	29,560	29,568	3,0219	3,0210	89
0	2	2	30,448	30,461	2,9357	2,9345	59
2	1	-2	30,749	30,746	2,9076	2,9079	19
1	2	1	31,374	31,389	2,8511	2,8498	28
1	0	3	32,190	32,206	2,7807	2,7793	23
0	0	4	33,512	33,519	2,6740	2,6734	22
2	1	-3	34,085	34,086	2,6303	2,6302	53
1	1	3	34,695	34,706	2,5855	2,5846	56
1	2	2	35,684	35,686	2,5161	2,5159	14
0	2	3	35,890	35,882	2,5021	2,5026	21
2	0	-4	36,841	36,849	2,4397	2,4391	8
2	1	2	39,063	39,066	2,3059	2,3056	18
3	0	-2	40,649	40,667	2,2195	2,2185	21
1	3	0	41,053	41,062	2,1985	2,1981	23
1	2	3	41,416	41,428	2,1801	2,1795	22
3	0	0	42,434	42,440	2,1302	2,1298	57
1	3	1	42,833	42,829	2,1112	2,1114	48
3	1	-3	44,456	44,464	2,0378	2,0375	13
2	1	-5	45,296	45,292	2,0020	2,0021	25
2	3	-1	47,380	47,382	1,9187	1,9186	46
2	3	0	48,180	48,184	1,8887	1,8885	12
3	2	0	50,081	50,061	1,8214	1,8220	43
1	1	5	50,563	50,564	1,8051	1,8051	100
0	4	0	52,078	52,094	1,7561	1,7556	27
2	1	4	52,388	52,387	1,7464	1,7465	28
3	2	1	53,115	53,096	1,7242	1,7248	15
2	3	2	54,285	54,271	1,6898	1,6902	22
0	4	2	55,038	55,010	1,6685	1,6692	20
1	2	5	55,739	55,722	1,6491	1,6496	22
4	1	-2	56,521	56,508	1,6282	1,6285	15
2	2	4	57,449	57,466	1,6040	1,6036	25
3	3	0	58,583	58,583	1,5757	1,5757	15
1	1	6	59,298	59,286	1,5584	1,5586	23
			D = 0,0110	F ₂₀ = 41 (0,012 ; 41)			
			R = 0,0149	F ₃₀ = 35 (0,011 ; 82)			

A2.2. β -PDT

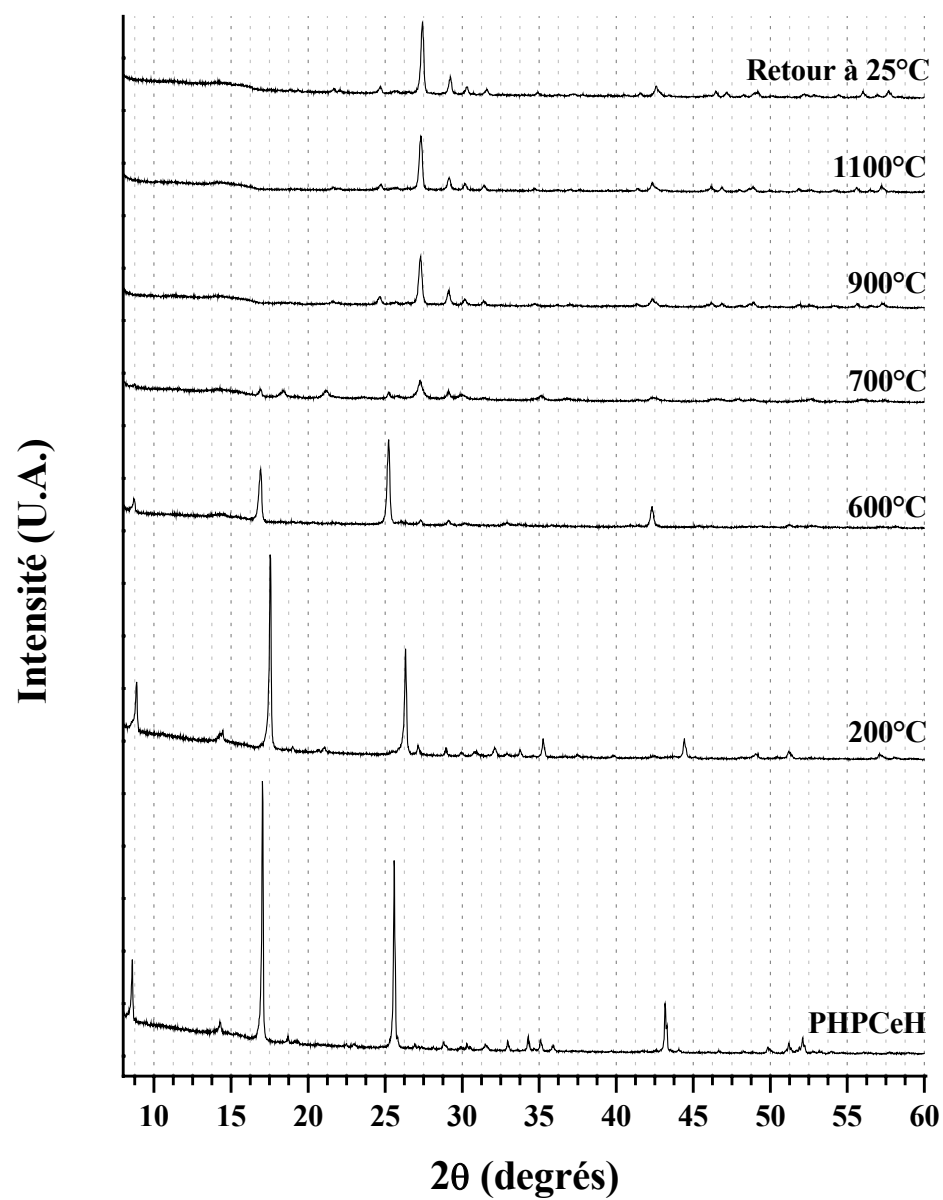
h	k	l	2 θ calculé (°)	2 θ observé (°)	d calculé (Å)	d observé (Å)	I/I ₀
1	1	0	10,919	10,902	8,1026	8,1154	2
2	0	0	13,755	13,750	6,4379	6,4402	4
2	1	0	16,181	16,171	5,4777	5,4810	39
0	2	0	17,009	17,014	5,2129	5,2113	84
1	2	0	18,361	18,378	4,8319	4,8275	4
2	1	1	20,512	20,510	4,3297	4,3302	96
3	1	0	22,401	22,398	3,9688	3,9693	11
0	0	2	25,198	25,193	3,5342	3,5349	49
3	1	1	25,743	25,751	3,4606	3,4595	8
1	3	0	26,566	26,576	3,3552	3,3540	23
3	2	0	26,908	26,879	3,3134	3,3169	5
1	1	2	27,534	27,534	3,2394	3,2394	16
4	0	0	27,713	27,732	3,2189	3,2167	9
2	3	0	29,201	29,203	3,0581	3,0580	23
2	1	2	30,091	30,090	2,9697	2,9698	22
4	0	1	30,515	30,539	2,9295	2,9272	100
2	3	1	31,884	31,886	2,8067	2,8065	78
4	2	0	32,696	32,690	2,7388	2,7393	10
2	2	2	33,651	33,644	2,6632	2,6638	5
0	4	0	34,407	34,416	2,6065	2,6058	20
4	2	1	35,139	35,137	2,5538	2,5539	54
3	3	1	35,583	35,576	2,5230	2,5234	6
1	3	2	36,941	36,947	2,4333	2,4329	7
4	0	2	37,802	37,804	2,3798	2,3797	9
4	3	0	38,105	38,112	2,3616	2,3611	5
2	3	2	38,945	38,948	2,3126	2,3124	22
3	4	0	40,490	40,492	2,2278	2,2277	4
5	2	1	41,129	41,101	2,1947	2,1961	3
4	2	2	41,721	41,720	2,1649	2,1649	43
3	4	1	42,546	42,595	2,1248	2,1224	8
6	1	0	43,033	43,079	2,1019	2,0997	45
4	4	0	44,738	44,712	2,0257	2,0267	6
6	1	1	44,994	44,979	2,0147	2,0153	7
2	5	0	45,737	45,721	1,9837	1,9843	11
4	3	2	46,234	46,247	1,9635	1,9630	7
4	4	1	46,643	46,636	1,9473	1,9475	35
2	5	1	47,611	47,612	1,9099	1,9098	51
2	3	3	48,791	48,787	1,8664	1,8665	37
6	3	0	49,948	49,924	1,8259	1,8267	25
			D = 0,0113	F ₂₀ = 60 (0,009 ; 37)			
			R = 0,0171	F ₃₀ = 50 (0,010 ; 63)			

A3. Diagrammes de diffraction des rayons X de PHPMH (M=U,Ce) en fonction de la température de traitement thermique

A3.1. PHPUH

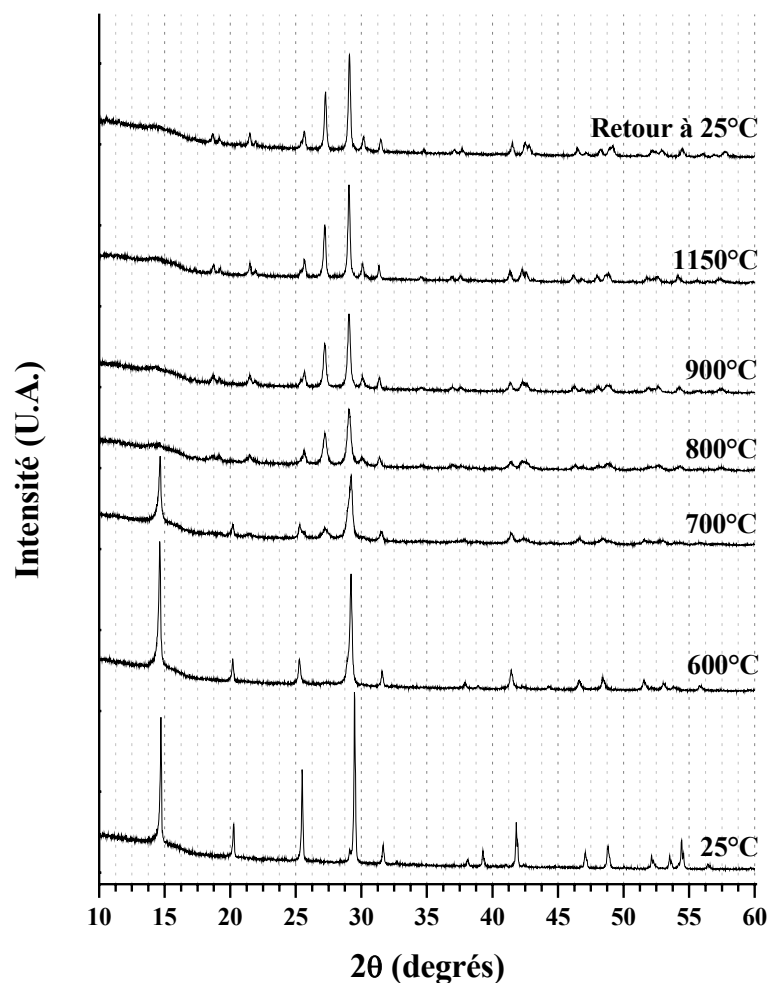


A3.2. PHPCeH

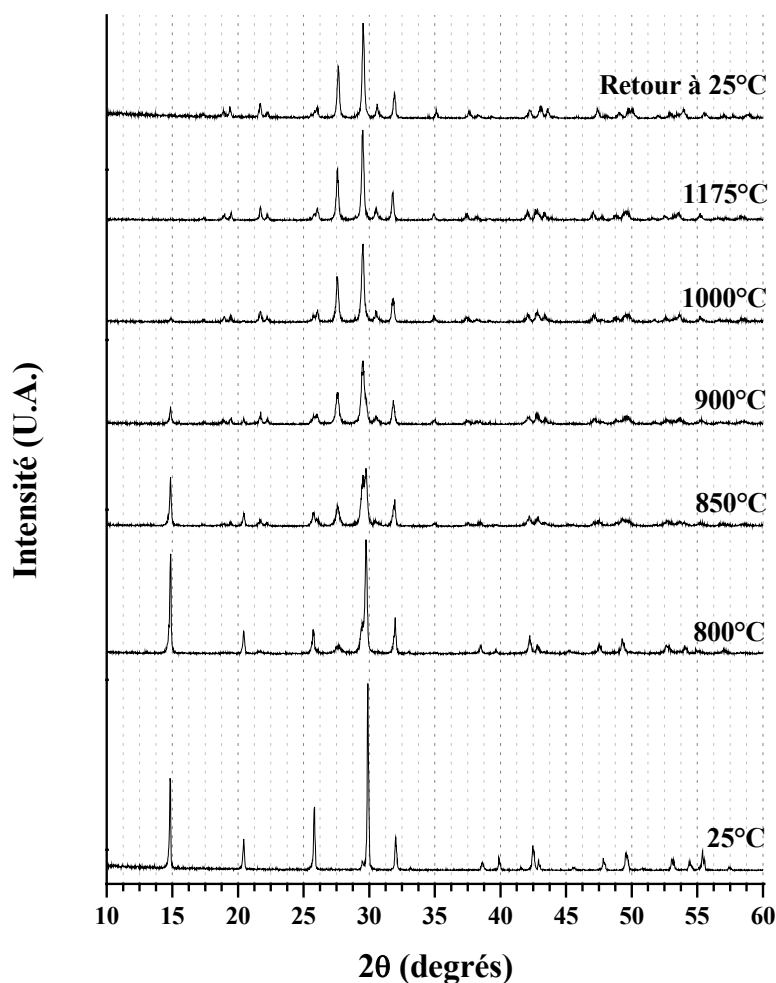


A4. Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LnPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) en fonction de la température de traitement thermique

A4.1. $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$



Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* entre 25 et 1150°C à partir de $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ traduisent un changement de structure lors du traitement thermique. En effet, les raies de diffraction des rayons X caractéristiques de la rhabdophane sont observées jusqu'à 600°C tandis que celles attribuées à la monazite apparaissent dès 700°C. A 800°C, la transition de phase se révèle complète puisque seules les raies de la monazite sont visibles sur le diagramme. Par ailleurs, cette transition de phase apparaît irréversible, le diagramme enregistré après retour à température ambiante étant identique à celui obtenu à 1150°C.

A4.2. $\text{GdPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ 

Un comportement similaire à celui de $\text{PrPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ a été constaté lors de l'étude de $\text{GdPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ par diffraction des rayons X *in situ* entre 25 et 1175°C. En effet, les raies de diffraction des rayons X caractéristiques de la rhabdophane sont observées jusqu'à 800°C tandis que le diagramme enregistré à 850°C correspond à un mélange de rhabdophane et de monazite. Au-delà de cette température, seules les raies de diffraction correspondant à la monazite sont observées. Ici encore, la transition de phase est irréversible, le diagramme enregistré après retour à température ambiante étant identique à celui obtenu à 1175°C.

A5. Observations par MET des échantillons de matériaux composites à base de β -PDTU et de monazite

Des observations utilisant les différents modes de la Microscopie Electronique à Transmission (Figure A5.1.) ont permis, d'une part, de vérifier la présence des deux phases attendues (β -PDTU et monazite) au sein du matériau composite et, d'autre part, de révéler l'absence d'interphase.

La micrographie en mode de fond clair contrasté (présentée sur la Figure A5.1a) met en évidence deux morphologies distinctes. Celles-ci correspondent aux observations effectuées précédemment sur le β -PDTU [13] et la monazite [14]. La monazite cristallise sous la forme de bâtonnet tandis que les petits cristaux présents à la base du bâtonnet peuvent être attribués à la solution solide de β -PDTU. De plus, l'ensemble est parfaitement cristallisé, comme en atteste le cliché de DEAS associé (Figure A5.1b) : aucun halo n'est observé, traduisant l'absence de phases amorphes à l'échelle nanométrique.

De même, l'amas étudié en mode de fond noir (Figures A5.1c et A5.1d) apparaît très bien cristallisé puisque les particules sont différemment éclairées selon la position azimutale explorée. Les plans de Bragg sont donc parfaitement définis et localisés dans l'espace réciproque. D'après la morphologie des cristaux, cet amas correspond à de petits cristaux de β -PDTU : les observations concordent alors avec celles reportées au paragraphe III.4.4.

Des analyses par DEAS ont été menées sur les cristaux attribués à la monazite d'après leur morphologie. Malheureusement, la qualité des clichés n'a pas permis de déterminer l'état de cristallisation de cette phase. Des clichés en mode de franges de réseau ont donc été enregistrés (Figure A5.1e). Même si les franges observées sont peu visibles, l'échantillon est parfaitement cristallisé jusqu'à la périphérie des grains.

Dans ces conditions, aucune interphase n'a été observée sur les différents clichés. Ces résultats confirment donc ceux obtenus au moyen des autres techniques de caractérisation mises en oeuvre concernant la bonne compatibilité du β -PDTU et de la monazite au sein d'un matériau composite biphasé.

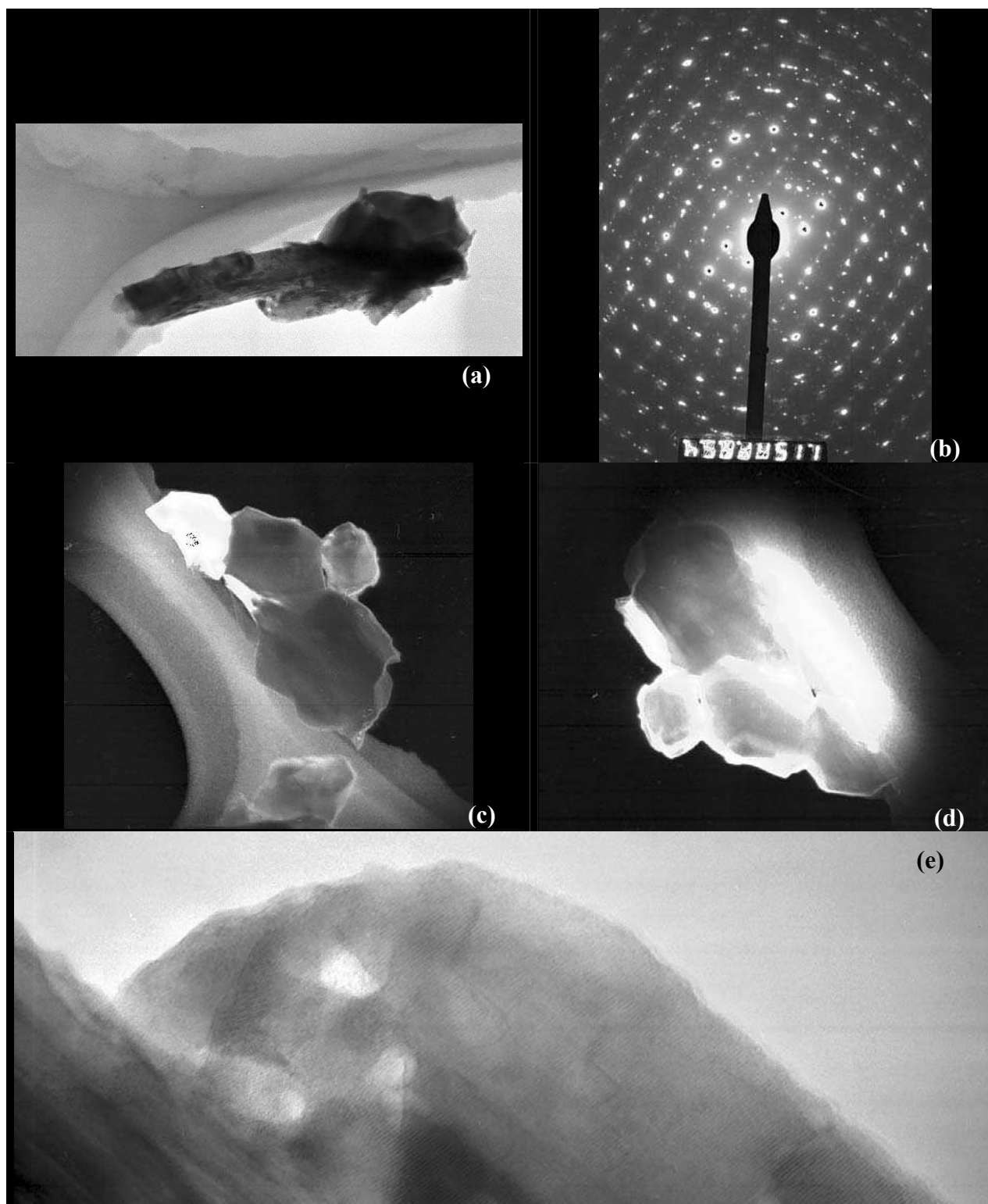


Figure A5.1. Observation par MET d'un matériau composite à base de β -PDTU ($x = 1,6$) et de monazite ($GdPO_4$) : Fond Clair Contrasté (a), Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (b), Fond Noir (c,d) et Franges de Réseau (e).

A6. Concentrations en actinides et en lanthanides mesurées lors des tests de lixiviation

Tableau A6.1. Lixiviation de β - PDTU ($x = 2$) dans HNO_3 0,1M ($\theta = 25^\circ\text{C}$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
7	$1,27 \cdot 10^{-8}$	---
21	$6,04 \cdot 10^{-7}$	---
27	$5,89 \cdot 10^{-7}$	---
40	$1,43 \cdot 10^{-6}$	---
53	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
67	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
95	$4,24 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
103	$4,54 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
117	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
172	$6,07 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
220	$6,60 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
252	$7,68 \cdot 10^{-6}$	---

Tableau A6.2. Lixiviation de β - PDTU ($x = 2$) dans HNO_3 10^{-2}M ($\theta = 50^\circ\text{C}$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
3	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
8	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
13	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
27	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
49	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
84	$2,7 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
119	$4,1 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
168	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
213	$6,4 \cdot 10^{-6}$	---
297	$9,7 \cdot 10^{-6}$	---

L.D. : limite de détection

Tableau A6.3. Lixiviation de β -PDTU ($x = 2$) dans HNO_3 10^{-3}M ($\theta = 50^\circ\text{C}$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$6,02 \cdot 10^{-8}$
3	$2,29 \cdot 10^{-7}$	$5,02 \cdot 10^{-8}$
8	$5,03 \cdot 10^{-7}$	$4,31 \cdot 10^{-8}$
13	$7,07 \cdot 10^{-7}$	$5,97 \cdot 10^{-8}$
27	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$7,26 \cdot 10^{-8}$
49	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$6,54 \cdot 10^{-8}$
84	$1,73 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
119	$2,33 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
168	$3,24 \cdot 10^{-6}$	$8,66 \cdot 10^{-8}$
213	$4,52 \cdot 10^{-6}$	---
297	$5,26 \cdot 10^{-6}$	---
366	$7,38 \cdot 10^{-6}$	---
433	$8,36 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
476	$8,83 \cdot 10^{-6}$	< L.D.

L.D. : limite de détection

Tableau A6.4. Lixiviation de β -PDTU ($x = 1,2$) dans HCl $0,1\text{M}$ ($\theta = 25^\circ\text{C}$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
3	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
6	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
10	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$
15	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
22	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
35	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
59	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
84	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
112	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
180	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
218	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
311	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$

Tableau A6.5. Lixiviation de β - PDTU ($x = 1,6$) dans HCl 0,1M ($\theta = 90^\circ\text{C}$) en mode dynamique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
2	---	$8,0 \cdot 10^{-7}$
6	---	$1,1 \cdot 10^{-6}$
8	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$
12	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$
15	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$
21	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
25	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

Tableau A6.6. Lixiviation de β - PDTU ($x = 1,6$) dans HCl 10^{-3} M ($\theta = 90^\circ\text{C}$) en mode dynamique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
6	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
8	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
12	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
15	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
21	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
25	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Tableau A6.7. Lixiviation de β - PDTU ($x = 1,6$) dans H_2SO_4 0,1M ($\theta = 25^\circ\text{C}$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
5	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
9	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
14	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
23	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
37	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
62	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
85	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
110	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
174	$3,6 \cdot 10^{-4}$	---
218	$3,9 \cdot 10^{-4}$	---

Tableau A6.8. Lixiviation de β - PDTU ($x = 1,6$) dans H_2SO_4 $10^{-3}M$ ($\theta = 25^\circ C$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
5	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
9	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
14	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
23	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
37	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
62	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$
85	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
110	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$

Tableau A6.9. Lixiviation de β - PDTU ($x = 1,6$) dans l'eau de Brides ($\theta = 25^\circ C$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$8,3 \cdot 10^{-7}$	< L.D.
5	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
11	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
20	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
50	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
113	$6,2 \cdot 10^{-5}$	---
157	$6,3 \cdot 10^{-5}$	---
198	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$
239	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
287	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
363	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

L.D. : limite de détection

Tableau A6.10. Lixiviation d'échantillon fritté de matériau composite (50/50) à base de β - PDTU ($x = 1,6$) et de monazite $La_{0,8}Nd_{0,1}Gd_{0,1}PO_4$ dans HNO_3 $0,1M$ ($\theta = 90^\circ C$) en mode statique.

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)	C_{La} (M)	C_{Nd} (M)	C_{Gd} (M)
1	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$
5	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
9	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
13	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
21	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
36	$7,0 \cdot 10^{-4}$	---	---	---	---
55	$1,0 \cdot 10^{-3}$	< L.D.	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
85	$1,7 \cdot 10^{-3}$	< L.D.	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	< L.D.
108	$2,8 \cdot 10^{-3}$	< L.D.	< L.D.	< L.D.	$4,0 \cdot 10^{-7}$
191	$3,8 \cdot 10^{-3}$	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
257	$4,9 \cdot 10^{-3}$	---	---	---	---
296	$4,1 \cdot 10^{-3}$	---	---	---	---
376	$5,1 \cdot 10^{-3}$	---	---	---	---
480	$4,3 \cdot 10^{-3}$	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.

L.D. : limite de détection

A7. Calcul des coefficients d'activité des ions en solution : modèles de correction de force ionique

Différents modèles permettent d'estimer la valeur des coefficients d'activité des espèces ioniques en phase aqueuse et, ainsi, d'accéder aux constantes d'équilibre. L'ensemble de ces modèles repose sur les diverses interactions de type électrostatique que peut subir un ion en solution, principalement vis-à-vis d'espèces de charge opposée [15,16]. Quatre approches, utilisables sur des domaines de concentration différents, seront présentées.

A7.1. Théorie de Debye-Hückel

La théorie de Debye-Hückel prend en compte les interactions électrostatiques à longue distance des ions de charge opposée en assimilant chaque espèce à une charge ponctuelle. Le coefficient d'activité d'une espèce est alors exprimé en fonction de la force ionique du milieu et de la charge de l'espèce considérée selon la relation suivante :

$$\log \gamma_i = - z_i^2 A \sqrt{I_m} \quad (61.)$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i ;
 z_i , la charge de l'espèce i ;
 A , le coefficient de Debye-Hückel,
 I_m , la force ionique du milieu.

Cette loi ne s'applique que pour des valeurs de forces ioniques extrêmement faibles, jusqu'à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour des électrolytes de type 1:1 et $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ dans le cas d'électrolytes de type 3:1. Toutefois, le modèle peut être étendu à des milieux de force ionique plus élevée (jusqu'à $5.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour les électrolytes de type 1:1) en tenant compte de la taille effective de l'ion solvaté. L'équation (60) devient alors :

$$\log \gamma_i = - z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_i \sqrt{I_m}} \quad (62.)$$

où B est un second coefficient de Debye-Hückel,
 a_i , la distance minimale d'approche (pm).

Dans les deux équations précédentes, A et B sont des constantes caractéristiques du solvant, essentiellement dépendantes de la température et de la pression. A titre d'exemple, les coefficients relatifs à l'eau à 25°C et à pression atmosphérique s'établissent à $A = 0,509 \text{ mol}^{-1/2}.\text{kg}^{1/2}$ et $B = 3,284.109 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{cm}^{-1}$ [17].

Comme nous venons de le voir, la théorie de Debye-Hückel ne s'applique que pour des solutions diluées, et ne tient compte que des interactions à longue distance entre les ions. Des extensions tenant compte des interactions à courte distance ont donc été proposées de manière à étendre son domaine d'application.

A7.2. Modèle de Davies

Dans ce modèle [18], un terme correctif supplémentaire, purement empirique, est introduit dans l'équation de Debye-Hückel afin de pallier l'écart observé expérimentalement lorsque la force ionique est supérieure à $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$. Le logarithme du coefficient d'activité d'un ion i s'exprime alors comme suit :

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 I_m \right) \quad (63.)$$

Ce modèle permet d'étendre le domaine de validité de la loi de Debye-Hückel à des milieux de force ionique allant jusqu'à $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ environ.

A7.3. Théorie des interactions spécifiques (TIS)

Ce modèle [19,20], également empirique, reprend l'équation de Debye-Hückel en y ajoutant un terme prenant en compte les interactions à courte distance entre ions de charge opposée. Ce type d'interactions, dites spécifiques, est négligeable entre deux ions de même signe en raison de la répulsion coulombienne. Le logarithme du coefficient d'activité d'un ion i s'exprime alors selon :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_i \sqrt{I_m}} + \sum \varepsilon(i, j).m_j \quad (64.)$$

où $\varepsilon(i,j)$ sont les coefficients d'interaction spécifique, caractéristiques d'un couple d'ions (i,j) . Ceux-ci doivent être calculés pour tous les ions présents en solution. Ce terme est considéré comme nul pour un couple d'ions portant des charges de même signe ;
 m_j , la masse de l'ion j ;

Ce modèle peut être appliqué pour des solutions dont les forces ioniques sont inférieures à $3,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour des électrolytes de type 1:1 et 1:2.

A7.4. Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer [21], conçu pour décrire les propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses contenant de nombreux électrolytes depuis la dilution infinie jusqu'à des concentrations très élevées (jusqu'à 6 mol.kg^{-1}), peut être considéré comme un prolongement à la fois de la théorie de Debye-Hückel et de la théorie d'interaction spécifique. Dans sa forme la plus générale, ce modèle permet, par l'introduction de termes de troisième ordre, de rendre compte des interactions non électrostatiques résultant de toutes les combinaisons d'ions envisageables : interaction entre ions de même signe, entre trois ions, voire entre ions et espèces neutres. L'expression du coefficient d'activité moyen est alors donné par l'équation :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 A^\phi \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + 1,2 \sqrt{I_m}} + \frac{2}{1,2} \ln (1 + 1,2 \sqrt{I_m}) \right) +$$

$$m \frac{2\Pi \nu}{\Sigma \nu} \left(2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I_m} \left(1 - e^{-2\sqrt{I_m}} (1 + 2\sqrt{I_m} - 2I_m) \right) \right) + 3 C^\phi m^2 \frac{2\Pi \nu^{\frac{3}{2}}}{\Sigma \nu} \quad (65.)$$

où A^ϕ est le coefficient osmotique de Debye-Hückel, égal à $0,392 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ ($\theta = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$) ;
 $\beta^{(0)}$ et $\beta^{(1)}$ sont les paramètres empiriques relatifs aux interactions des paires d'ions ;
 C^ϕ est un paramètre relatif aux interactions triples entre deux ions semblables et un troisième de signe contraire.

A8. Données nécessaires à la détermination de la spéciation du thorium et des espèces phosphatées [22]

Tableau A8.1. Espèces considérées pour la spéciation des espèces phosphatées.

Espèce	Réaction d'équilibre	log K° (25°C)	log K° (100°C)
H ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₃ PO ₄	9,3751	9,8805
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ H ₂ PO ₄ ⁻	7,2054	7,2876
PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻ ⇌ PO ₄ ³⁻ + H ⁺	-12,3218	-12,076
NaHPO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + Na ⁺ ⇌ NaHPO ₄ ⁻	0,92	N.D.
H ₄ P ₂ O ₇	2 HPO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ ⇌ H ₄ P ₂ O ₇ + H ₂ O	15,9263	17,8315
H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + 3 H ⁺ ⇌ H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ + H ₂ O	14,4165	15,9319
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O	12,0709	13,3079
HP ₂ O ₇ ³⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ HP ₂ O ₇ ³⁻ + H ₂ O	5,4498	7,1267
P ₂ O ₇ ⁴⁻	2 HPO ₄ ²⁻ ⇌ P ₂ O ₇ ⁴⁻ + H ₂ O	-3,7463	-2,3903
NaHP ₂ O ₇ ²⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + Na ⁺ + H ⁺ ⇌ NaHP ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O	6,9498	N.D.
Na ₂ P ₂ O ₇ ⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + 2 Na ⁺ ⇌ Na ₂ P ₂ O ₇ ⁻ + H ₂ O	0,4437	N.D.
NaP ₂ O ₇ ³⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + Na ⁺ ⇌ NaP ₂ O ₇ ³⁻ + H ₂ O	-1,4563	N.D.

N.D. : Donnée non disponible

Tableau A8.2. Espèces considérées pour la spéciation du thorium.

Espèce	Réaction d'équilibre	log K° (25°C)	log K° (100°C)
Th(OH) ³⁺	Th ⁴⁺ + H ₂ O ⇌ Th(OH) ³⁺ + H ⁺	-3,8871	-3,0174
Th(OH) ₂ ²⁺	Th ⁴⁺ + 2 H ₂ O ⇌ Th(OH) ₂ ²⁺ + 2 H ⁺	-7,1068	-5,0887
Th(OH) ₃ ⁺	Th ⁴⁺ + 3 H ₂ O ⇌ Th(OH) ₃ ⁺ + 3 H ⁺	-11,8623	N.D.
Th(OH) ₄ (aq)	Th ⁴⁺ + 4 H ₂ O ⇌ Th(OH) ₄ + 4 H ⁺	-16,0315	-12,2516
Th ₂ (OH) ₆ ²⁺	2 Th ⁴⁺ + 2 H ₂ O ⇌ Th ₂ (OH) ₆ ²⁺ + 2 H ⁺	-6,4618	-4,4916
Th ₄ (OH) ₈ ⁺	4 Th ⁴⁺ + 8 H ₂ O ⇌ Th ₄ (OH) ₈ ⁺ + 8 H ⁺	-21,7568	-14,0336
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁺	6 Th ⁴⁺ + 15 H ₂ O ⇌ Th ₆ (OH) ₁₅ ⁺ + 15 H ⁺	-37,7027	-23,1789

N.D. : Donnée non disponible

Tableau A8.3. Espèces considérées pour la spéciation du thorium en présence d'espèces phosphatées.

Espèce	Réaction d'équilibre	log K° (25°C)	log K° (100°C)
Th(H ₃ PO ₄) ⁴⁺	Th ⁴⁺ + HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ Th(H ₃ PO ₄) ⁴⁺	11,1197	N.D.
Th(H ₂ PO ₄) ³⁺	Th ⁴⁺ + HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ Th(H ₂ PO ₄) ³⁺	11,7061	N.D.
Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺	Th ⁴⁺ + 2 HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺	23,207	N.D.
Th(HPO ₄) ²⁺	Th ⁴⁺ + HPO ₄ ²⁻ ⇌ Th(HPO ₄) ²⁺	10,6799	N.D.
Th(HPO ₄) ₂ (aq)	Th ⁴⁺ + 2 HPO ₄ ²⁻ ⇌ Th(HPO ₄) ₂	22,6939	23,0464
Th(HPO ₄) ₃ ⁻	Th ⁴⁺ + 3 HPO ₄ ²⁻ ⇌ Th(HPO ₄) ₃ ⁻	31,1894	N.D.

N.D. : Donnée non disponible

Références bibliographiques

- [1] G. Charlot, dans : "*Les méthodes de la chimie analytique*", Ed. Masson et Cie, Paris, **1966**.
- [2] N. Dacheux, J. Aupiais, *Anal. Chem.*, 69, 2275, **1997**.
- [3] Programme DIFFRAC-AT V 3.1, *Socabim 1986, 1991* - Siemens **1991**.
- [4] M. Evain, dans : "*U-Fit Program*", Institut des Matériaux de Nantes, France, **1992**.
- [5] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [6] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *J. Solid St. Chem.*, 121, 467, **1996**.
- [7] A.C. Cabeza, M.A.G. Aranda, F.M. Cantero, D. Lozano, M. Martinez-Lara, S. Nruque, *J. Solid St. Chem.*, 121, 181, **1996**.
- [8] P. Bénard, D. Louër, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *Anal. Quim. Int. Ed.*, 92, 79, **1996**.
- [9] J.A. Maxwell, J.L. Campbell, W.J. Teesdale, *Nucl. Instr. And Meth.*, B43, 218-230, **1989**.
- [10] J. Emery, N. Dacheux, N. Clavier, M. Genet, V. Brandel, M. Quarton, *C.R. Acad. Sci. Paris Chimie*, 7, 371, **2004**.
- [11] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Clavé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoaston, *Magn. Reson. Chem.*, 40, 70, **2002**.
- [12] J. Aupiais, C. Aubert, N. Dacheux, *Radiochim. Acta*, 91, 63, **2003**.
- [13] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, **2004**.
- [14] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [15] I. Grenthe, dans : "*Modelling in aquatic chemistry*", Eds. I. Grenthe & I. Puigdomenech, OCDE/AEN, Paris, **1997**.
- [16] C. Jaussaud, dans : "*Contribution à l'étude thermodynamique de l'hydrolyse de Pa(V) à l'échelle des traces par la technique d'extraction liquide-liquide avec la thenoyltrifluoroacetone (TTA)*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-03.01, **2003**.
- [17] R.J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M.H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J.C. Sullivan, W.J. Ullman, P. Vitorge, H. Wanner, dans : "*Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*", Eds. OCDE/AEN, Paris, **2001**.
- [18] C.W. Davies, dans : "*Ion association*", Ed. Butterworths, Washington, **1962**.
- [19] G. Scatchard, *Chem. Rev.*, 19, 309, **1936**.
- [20] E.A. Guggenheim, dans : "*Applications of statistical mechanics*", Ed. Clarendon Press, Oxford, **1966**.
- [21] K.S. Pitzer, dans : "*Activity coefficients in electrolyte solutions*", Eds. CRC Press Boca Raton, **1991**.
- [22] J. Van der Lee, L. de Windt, dans : "*CHESS Tutorial and cookbook*", Rapport technique n°LHM/RD/99/05, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, **1999**.

Résumé

Le Phosphate-Diphosphate de Thorium (β -PDT) est actuellement considéré comme une matrice céramique potentielle en vue de l'immobilisation des actinides en formation géologique profonde. Les études réalisées au cours de ce travail reposent sur la synthèse du Phosphate-Hydrogénophosphate de Thorium Hydraté (PHPTH) en tant que précurseur du β -PDT. La structure cristalline du PHPTH a été élucidée puis le mécanisme conduisant à sa transformation en β -PDT a été établi. Ce dernier met en jeu plusieurs composés intermédiaires dont le α -PDT, forme monoclinique jusqu'alors inconnue. Par ailleurs, l'existence d'une solution solide entre le PHPTH et le PHPUH a été démontrée.

Les conditions expérimentales de frittage conduisant à une densification optimale des compacts ont été déterminées. La densité relative est toujours comprise entre 95 et 100 % de la valeur calculée et une nette amélioration de l'homogénéité a été constatée. Dans le but d'incorporer simultanément des actinides tri- et tétravalents, le procédé basé sur la précipitation de précurseurs cristallisés puis sur leur frittage a également été appliqué à l'élaboration de matériaux composites β -PDTU/Monazite.

Enfin, la durabilité chimique des frittés de β -PDTU a été évaluée. Les taux de lixiviation normalisés déterminés démontrent une bonne résistance des solides à l'altération. La vitesse de dissolution présente une faible dépendance vis-à-vis de la température, du pH et de plusieurs ions présents en solution. Dans tous les cas, le thorium précipite rapidement sous forme de phase néoformée à saturation du lixiviat. Celle-ci a été identifiée au PHPTH et une proposition relative au mécanisme de précipitation a été formulée.

Abstract

Thorium Phosphate-Diphosphate (β -TPD) is actually considered as potential host matrix for the immobilization of radionuclides, and especially actinides, in the field of an underground repository. The studies reported in this work are based on the precipitation of the Thorium Phosphate-HydrogenPhosphate Hydrate (TPHPH) as a precursor of β -TPD. The crystal structure of TPHPH was solved then the reactions involved during its transformation into β -TPD were established. It allows to put in evidence a new monoclinic variety of TPD, called α -TPD, acting as intermediate of reaction. Moreover, the existence of a complete solid solution between TPHPH and UPPH was demonstrated.

The experimental conditions of sintering leading to an optimal densification of the pellets were determined. The relative density of the samples was always between 95 and 100 % of the calculated value while a significant improvement of the homogeneity of the samples was noted. By this way, the process based on the precipitation of low-temperature crystallized precursors followed by their heat treatment at high temperature was applied to the preparation of β -TUPD/Monazite based composites in the aim to incorporate simultaneously tri- and tetravalent actinides.

The chemical durability of β -TUPD sintered samples was evaluated. The normalized leaching rates determined in several experimental conditions revealed the good resistance of the solids to aqueous alteration. Moreover, the normalized dissolution rates exhibited a low dependance to temperature, pH as well as to several ions present in the leachate. For all the samples, thorium was quickly precipitated as a neoformed phosphate phase identified to TPHPH.